

STANISŁAW KIELICH

DWÓJŁOMNOŚĆ OPTYCZNA I NIELINIOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W GAZACH*

Przedyskutowano kilka nieliniowych zjawisk optycznych, których badania dają możliwości określenia liniowych i nieliniowych własności optycznych drobin. Badania dwójłomności optycznej indukowanej w gazie silną wiązką laserową dostarczają danych o anizotropii liniowej polaryzowalności optycznej drobin, jak również o nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu. Pokazano, że o wiele pełniejsze dane o własnościach optycznych drobin można otrzymać z badań nieliniowego rozpraszania światła wywołanego w gazie silnym polem optycznym. Mianowicie przy odpowiednio dobranych warunkach obserwacji nieliniowych zmian współczynnika Rayleigha R lub stopnia depolaryzacji D możemy wyznaczyć bezpośrednio nie tylko wartość anizotropii optycznej drobin, ale również określić jej znak. Ponadto badania zmian R i D lub innych wielkości mierzalnych mogą dostarczyć danych o nieliniowych polaryzowalnościach drugiego i trzeciego rzędu. Nieliniowe rozpraszanie światła jest bardzo czułe na rodzaj symetrii drobinowej, a szczególnie na istnienie środka symetrii i dyskutowane jest dla szeregu drobin ze środkiem inwersji należących do grup punktowych D_{4h} , D_{6h} , $D_{\infty h}$, T_h i O_h oraz drobin bez środka inwersji o symetrii grup C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , $C_{\infty v}$ i T_d .

Rozważania teoretyczne ograniczono do ośrodków gazowych, dla których można było wykonać oszacowania liczbowe rzędu wielkości spodziewanych doświadczeń.

1. WSTĘP

Badania molekularnego rozpraszania światła w gazach dostarczają danych o anizotropii optycznej drobin izolowanych. Jeśli drobinę posiadają symetrię, wówczas ich anizotropia optyczna określona jest następującą wielkością bezwymiarową wprowadzoną przez Langevina:

$$\kappa_a = \frac{a_{||} - a_{\perp}}{a_{||} + 2a_{\perp}}, \quad (1.1)$$

* Praca referowana na posiedzeniu Komisji Matematyczno-Przyrodniczej w dniu 20 I 1965.

gdzie a_{\parallel} i a_{\perp} oznaczają liniowe polaryzowalności optyczne w kierunku równoległym i prostopadłym do osi symetrii drobin.

Molekularna anizotropia optyczna (1.1) występuje w znanym wzorze Cabannesa [1] na stopień depolaryzacji światła rozproszonego

$$D_0 = \frac{6\kappa_a^2}{5 + 7\kappa_a^2}, \quad (1.2)$$

który jest słuszny w przypadku obserwacji prostopadłej do kierunku rozchodzenia się niespolaryzowanego światła padającego.

Znana z doświadczenia wielkość D umożliwia nam tylko wyznaczenie wartości anizotropii κ_a . Aby wyznaczyć wartość polaryzowalności a_{\parallel} i a_{\perp} z osobna, należy wykonać jeszcze jeden pomiar, np. współczynnika załamania światła,

$$n^2 - 1 = 4\pi\rho a, \quad (1.3)$$

który związany jest z gęstością gazu ρ oraz średnią polaryzowalnością optyczną drobin osiowosymetrycznych $a = (a_{\parallel} + 2a_{\perp})/3$.

Jednakże większość substancji składa się z drobin nie wykazujących symetrii osiowej i polaryzujących się na ogół różnie w trzech kierunkach głównych osi 1, 2, 3. Dla takich drobin anizotropia optyczna określona jest wzorem

$$\kappa_a^2 = \frac{(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2}{2(a_1 + a_2 + a_3)^2}. \quad (1.4)$$

W tym wypadku określenie wartości każdej z trzech polaryzowalności głównych a_1 , a_2 , a_3 wymaga przeprowadzenia jeszcze trzeciego pomiaru innego zjawiska. Dotychczas posługiwano się do tego celu pomiarem stałej Kerra, która zgodnie z teorią orientacji molekularnej Langevina [2], zawiera anizotropię optyczną i elektryczną. Właśnie fakt występowania w stałej Kerra anizotropii elektrycznej drobin powoduje pewne niedogodności, ponieważ dotychczas nie mamy bezpośrednich metod pozwalających określić anizotropię elektryczną w sposób niezależny. Tym niemniej wypracowano odpowiednie sposoby uniknięcia tych trudności i wyznaczono optyczne polaryzowalności główne a_1 , a_2 i a_3 całego szeregu drobin niedipolowych i dipolowych [3].

Znaczny postęp uzyskamy w tej dziedzinie, jeśli zamiast badania dwójłomności wywołanej statycznym polem elektrycznym (efekt Kerra) badać będziemy dwójłomność optyczną, wywołaną w ciałach izotropowych silną wiązką światła, przewidzianą teoretycznie przez Buckinghama [4]. Jeszcze parę lat temu istniały obawy co do możliwości eksperymentalnego odkrycia tego efektu wymagającego użycia bardzo silnej wiązki światła. Obecnie, kiedy jesteśmy świadkami ciągłego doskonalenia się techniki laserowej zainstnowały realne możliwości badania rozmaitych nieliniowych procesów optycznych [5, 6], w tym również dwójłomności optycznej. Istotnie, przy pomocy laserów emitujących monochromatyczne i koherentne wiązki świetlne o nieosiągalnym nigdy dotąd natężeniu, udało się Mayeorowi i Giresowi [7] zaobserwować w cieczach dwójłomność optyczną, którą bardziej dokładnie przebadał ostatnio Paillette [8] w wielu cieczach dipolowych i niedipolowych. Badania te wykazały, jak dużą rolę w indukowanej laserem dwójłomności optycznej odgrywa anizotropia optyczna drobin.

Jeśli na badaną substancję, oprócz słabej wiązki świetlnej mierzącej, rozchodzącej się wzdłuż osi Y układu laboratoryjnego, działa pole elektryczne E_2 silnej wiązki świetlnej, to różnica między współczynnikami załamania mierzonymi wzdłuż osi Z i X jest dana wzorem:

$$n_z^2 - n_x^2 = 3B_1(I_{2z} - I_{2x}), \quad (1.5)$$

w którym $I_{2x} = E_{2x}^2/2$ i $I_{2z} = E_{2z}^2/2$ określają składowe natężenia silnego światła wywołującego dwójłomność w izotropowym ośrodku.

Zgodnie z teorią Langevina-Buckinghama występująca tutaj stała dwójłomności optycznej B_1 określona jest w przypadku gazu następująco:

$$B_1 = \frac{4\pi\rho}{5kT} (a\kappa_a)^2, \quad (1.6)$$

jeśli dla prostoty założymy, że częstotści drgań obu wiązek są takie same lub bliskie sobie k jest stałą Boltzmanna, zaś T – temperaturą w skali bezwzględnej.

Widzimy więc, że jednoczesne badania dla danej substancji trzech zjawisk opisanych równaniami (1.2), (1.3) oraz (1.5) wraz z (1.6) dają możliwość określenia anizotropii optycznej (1.4) oraz poszczególnych polaryzowalności głównych a_1 , a_2 , a_3 .

U podstaw dotychczasowych rozważań leży założenie, że drobiny są optycznie anizotropowe, ale polaryzują się tylko liniowo, to znaczy indukowany w nich moment dipolowy jest liniową funkcją natężenia słabego pola elektrycznego E_1 fali świetlnej zgodnie z równaniem.

$$m_\alpha = a_{\alpha\beta} E_{1\beta}, \quad (1.7)$$

w którym $a_{\alpha\beta}$ jest tensorem polaryzowalności optycznej drobin, całkowicie symetrycznym dla drobin substancji nie wykazujących aktywności optycznej.

Zauważmy, że w szczególnym przypadku gdy drobiny są izotropowo polaryzowalne, to jest gdy $a_1 = a_2 = a_3 = a$, anizotropia (1.4) znika. Ale czy oznacza to, że znikają w tym przypadku również efekty (1.2) i (1.6)? Jeśli zbadamy bliżej nasze zagadnienie, to okaże się, że tak na ogół nie jest, ponieważ depolaryzacja lub dwójłomność optyczna mogą wystąpić nawet w przypadku substancji atomowych. Otóż atom lub drobina optycznie izotropowa mogą stać się anizotropowe, jeśli działające na nie pole elektryczne jest dostatecznie silne i może wywołać nie tylko liniową polaryzację określoną przez (1.7), ale również dodatkową nieliniową polaryzację. Dzięki nieliniowej polaryzacji atom posiada polaryzowalności, które są różne w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku silnego pola optycznego; mamy mianowicie z dokładnością do czwartej potęgi pola E_2 [9]

$$\begin{aligned} a_{\parallel}(E) &= a + \frac{1}{2}c_{\parallel}E_2^2 + \frac{1}{24}e_{\parallel}E_2^4 + \dots, \\ a_{\perp}(E) &= a + \frac{1}{2}c_{\perp}E_2^2 + \frac{1}{24}e_{\perp}E_2^4 + \dots, \end{aligned} \quad (1.8)$$

W równaniach tych współczynniki c_{\parallel} , e_{\parallel} , c_{\perp} , e_{\perp} , określają polaryzowalność trzeciego i piątego rzędu w przypadku, gdy indukujące w atomie moment dipolowy pole elektryczne E_1 słabej wiązki światła, jest równoległe (c_{\parallel} , e_{\parallel}) lub prostopadłe (c_{\perp} , e_{\perp}) do kierunku silnego pola optycznego E_2 . W wyniku indukowania w atomach anizotropii optycznej

ośrodek jako całość staje się dwójłomny i na podstawie (1.8) otrzymujemy wzór

$$n_z^2 - n_x^2 = 3(B_1 + B_2 I_2 + \dots)(I_{2z} - I_{2x}), \quad (1.9)$$

w którym kolejne stałe dwójłomności mają postać

$$B_1 = \frac{2\pi\rho}{3}(c_{||} - c_{\perp}), \quad (1.10a)$$

$$B_2 = \frac{\pi\rho}{12}(e_{||} - e_{\perp}). \quad (1.10b)$$

A więc widzimy, że w tym przypadku pomiar dwójłomności optycznej jest jednocześnie bezpośrednim wyznaczeniem parametrów anizotropii nieliniowej, indukowanej w atomach lub drobinach przez silne pole optyczne. Wspomnimy, że stała B_1 określona wzorem (1.10a) jest optycznym odpowiednikiem stałej Kerra opisującej efekt nieliniowej deformacji Voigta [10].

Obok badań dyskutowanej wyżej dwójłomności optycznej duże znaczenie mieć będą badania nieliniowego rozpraszania światła, które może pojawiać się, przy oświetleniu ośrodka rozpraszającego silną wiązką światła laserowego [9, 11, 12]. W tym przypadku natężenie światła rozproszonego staje się nieliniową funkcją natężenia światła padającego, co pociąga za sobą między innymi zmianę stopnia depolaryzacji określoną rozwinięciem [9, 11]:

$$D - D_0 = D_1 I_2 + D_2 I_2^2 + \dots, \quad (1.11)$$

gdzie D_0 jest stopniem depolaryzacji w nieobecności silnego pola optycznego, zaś współczynniki D_1 i D_2 określają nieliniowe zmiany stopnia depolaryzacji wywołane silną wiązką o natężeniu I_2 .

Szczególnie ciekawy jest przypadek rozpraszania przez drobiny anizotropowe liniowo polaryzowalne, dla których otrzymujemy w przybliżeniu kwadratowym [11, 12]:

$$D^h - D_0^h = D_1^h (I_{2z} - I_{2x}), \quad (1.12)$$

gdzie

$$D_0^h = 1, \quad D_2^h = -\frac{a_{||} - a_{\perp}}{7kT} = -\frac{3a\kappa_a}{7kT}. \quad (1.13)$$

Wzory powyższe są słuszne dla przypadku, gdy drgania wektora elektrycznego światła padającego zachodzą w płaszczyźnie obserwacji (płaszczyzna horyzontalna). Podkreślić należy tutaj, że wzory (1.12) i (1.13) dają podstawę nowej i jedynej jak dotąd metody bezpośredniego wyznaczenia anizotropii optycznej drobin oraz ustalenia znaku anizotropii. Poprzednie metody oparte na badaniach liniowego rozpraszania światła (wzór (1.2)) i efektu Kerra lub dwójłomności optycznej (wzór (1.6)) pozwalają na wyznaczenie tylko kwadratu anizotropii optycznej.

Metoda oparta na wzorach (1.12) i (1.13) jest optycznym odpowiednikiem metody zaproponowanej jeszcze przez Rocarda [13], polegającej na zmianie stopnia depolaryzacji wywołanej silnym statycznym polem elektrycznym (patrz także [11, 14]). Jednak w owym czasie nie dysponowano w doświadczeniu możliwościami przyłożenia do gazu

dostatecznie silnego statycznego pola elektrycznego do wywołania mierzalnych zmian D jeszcze przed przebiciem elektrycznym badanej substancji.

Obecnie dzięki istnieniu laserów istnieją o wiele korzystniejsze warunki do badań nieliniowego rozpraszania światła. Niedawno Terhune, Maker i Savage [15] wykonali pierwsze udane próby w tym kierunku badając tak zwane nieliniowe rozpraszanie światła drugiego rzędu. Nieliniowe rozpraszanie tego typu może wystąpić w substancjach złożonych z drobin nie posiadających środka inwersji [12, 16, 17] i zależy od częstości sumacyjnej $\omega_1 + \omega_2$, jeśli ω_1 oznacza częstość drgań pola słabego $E_1 = E_{01} \cos \omega_1 t$ zaś ω_2 częstość drgań pola silnego $E_2 = E_{02} \cos \omega_2 t$. Możliwe jest również wystąpienie rozpraszania trzeciego rzędu z częstościami $\omega_1 + 2\omega_2$, na przykład w substancjach złożonych z atomów lub drobin posiadających środek symetrii [16, 18, 19]. Takie rozproszenia wyższego rzędu biorą się stąd, że w tym przypadku indukowany w drobinie moment dipolowy nie wyraża się liniowym równaniem (1.7), ale następującym nieliniowym rozwinięciem [16]

$$m_\alpha = a_{\alpha\beta}^{\omega_1} E_{1\beta}^0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \{ b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1 + \omega_2} \cos(\omega_1 + \omega_2) t + b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1 - \omega_2} \cos(\omega_1 - \omega_2) t \} E_{1\beta}^0 E_{2\gamma}^0 + \frac{1}{8} \{ 2c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1} \cos \omega_1 t + c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1 + 2\omega_2} \cos(\omega_1 + 2\omega_2) t + c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1 - 2\omega_2} \cos(\omega_1 - 2\omega_2) t \} E_{1\beta}^0 E_{2\gamma}^0 E_{2\delta}^0, \quad (1.14)$$

w którym tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ określa nieliniową polaryzowalność drugiego rzędu, zaś $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – trzeciego rzędu wywołaną silnym polem E_2 . Górne wskaźniki ω_1 i ω_2 przy odpowiednich tensorach polaryzowalności wskazują na ich zależność od częstości drgań ω_1 i ω_2 .

Ponieważ natężenie światła rozproszonego jest proporcjonalne do kwadratu drugiej pochodnej czasowej indukowanego momentu (1.14) przeto stała rozpraszania wyrazi się teraz następująco:

$$S(I_2) = S_0^{\omega_1} + (S_1^{\omega_1} + S_1^{\omega_1 + \omega_2}) I_2 + (S_2^{\omega_1} + S_2^{\omega_1 + \omega_2} + S_2^{\omega_1 + 2\omega_2}) I_2^2 + \dots, \quad (1.15)$$

gdzie stała $S_0^{\omega_1}$ określa liniowe rozproszenie relejowskie z częstością podstawową ω_1 , zaś pozostałe stałe określają nieliniowe rozproszenie z częstościami ω_1 , $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 + 2\omega_2$ itd. Z (1.15) widzimy, że stała rozpraszania jest funkcją natężenia I_2 silnego światła oraz częstości drgań ω_1 i ω_2 i ich odpowiednich kombinacji.

Odpowiednio do rozwinięcia (1.15) możemy obliczyć nieliniową zmianę stopnia depolaryzacji wynikającą z rozproszenia drugiego rzędu otrzymując wzór analogiczny do (1.12), w którym dla drobin bez środka inwersji nieliniowo polaryzowalnych mamy [19]

$$D_1^{\omega_1 + \omega_2} = -\frac{1}{7} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{b\kappa_b}{a\kappa_a} \right)^2. \quad (1.16)$$

We wzorze tym wielkości

$$\kappa_b = \frac{b_{||} - b_{\perp}}{b_{||} + 2b_{\perp}}, \quad b = \frac{1}{3}(b_{||} + 2b_{\perp}) \quad (1.17)$$

określają anizotropię i odpowiednią średnią wartość nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu.

Analogicznie możemy obliczyć nieliniowe zmiany stopnia depolaryzacji dla drobin o innych symetriach, np. oktaedralnej, tetraedralnej itp. Dużą zaletą badań nieliniowego rozpraszania światła w gazach w porównaniu z badaniami dwójłomności optycznej jest między innymi to, że stała B_1 zawiera tylko parametry liniowej polaryzowalności a i nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu c , zaś nieliniowe zmiany rozpraszania światła dają ponadto informacje o polaryzowalności drugiego rzędu b . Dwójłomność optyczna w gazie nie jest czuła na to, czy drobinę posiadają środek inwersji czy też nie, podczas gdy nieliniowe rozpraszanie światła jest silnie związane zarówno z tym jak i innymi elementami drobinowej symetrii [16 - 19, 31]. W ten sposób badania nieliniowego rozpraszania światła zarówno elastycznego, jak i nieelastycznego pozwolą na wniknięcie w bardziej subtelne szczegóły budowy drobin niż to było możliwe dotychczas za pomocą spektroskopii liniowego rozpraszania światła ramanowskiego.

Oprócz omówionych wyżej badań nieliniowego rozpraszania światła i dwójłomności optycznej wywołanej silnym polem optycznym, stają się na nowo aktualne badania tych zjawisk wywołanych silnym polem elektrycznym oscylującym w całym zakresie częstości, a nie tylko dla częstości optycznych. W przypadku słabego pola elektrycznego dyspersja dipolowa dyskutowana była przez Debye'a [20] dla drobin o geometrii kulistej oraz przez Perrina [21] dla drobin o geometrii elipsoidalnej. Teoria relaksacji dipolowej Debye'a, która rozszerzona została na przypadek silnego oscylującego pola elektrycznego przez Peterlina i Stuarta [22] oraz innych badaczy [23 - 28] prowadzi w rezultacie do następującego wzoru na dwójłomność optyczną

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{6\pi\rho}{15kT} a^{\omega_1} \kappa_a \left\{ 3a^{\omega_2} \kappa_a \left[1 + \frac{\cos(2\omega_2 t - \delta_1)}{(1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2)^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{\mu^2}{kT} \left[\frac{1}{1 + \omega_2^2 \tau_D^2} + \frac{\cos(2\omega_2 t - \delta_2)}{(1 + \omega_2^2 \tau_D^2)^{\frac{1}{2}} (1 + 4\omega_2^2 \omega_R^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} (E_{2z}^{02} - E_{2x}^{02}), \quad (1.18)$$

w którym τ_D i τ_R są odpowiednimi czasami relaksacji z jakimi drobinę dipolowe i liniowo polaryzowalne doznają orientacji w oscylującym polu elektrycznym.

W przypadku silnego pola elektrycznego o drganiach zerowych ($\omega_2 = 0$) otrzymujemy z (1.18) znany wzór Langevina-Borna [2, 29], zaś dla częstości optycznych (kiedy $\omega_2 \tau_D \rightarrow \infty$ i $\omega_2 \tau_R \rightarrow \infty$) wynik Buckinghama [4] określony wzorami (1.5) i (1.6).

Równie ciekawe i pożyteczne mogą się okazać badania dyspersji optycznej nieliniowych procesów, którą można opisać bądź za pomocą klasycznej teorii elektronów Lorentza [30] bądź na poziomie kwantowo-mechanicznym [5, 6, 12, 16, 17, 19]. Szczególnie interesujących informacji mogą dostarczyć badania nieliniowego rezonansowego rozpraszania światła [16] oraz nieliniowego rozpraszania ramanowskiego drugiego [12, 17 - 19, 31] i trzeciego rzędu [19, 32]. Badania te stanowią mogą podstawę nowej nieliniowej spektroskopii ramanowskiej, która pozwoli na głębsze wniknięcie w strukturę drobin badanych substancji.

Jeśli gaz rozpraszający światło znajduje się w silnym oscylującym polu elektrycznym E_2 , wówczas zamiast wzoru (1.12) otrzymamy na nieliniową zmianę stopnia depolaryzacji wyrażenie:

$$D^h - D_0^h = -\frac{1}{14kT} \left\{ 3a^{\omega_2} \kappa_a \left[1 + \frac{\cos(2\omega_2 t - \delta_1)}{(1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2)^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{\mu^2}{kT} \left[\frac{1}{1 + \omega_2^2 \tau_D^2} + \frac{\cos(2\omega_2 t - \delta_2)}{(1 + \omega_2^2 \tau_D^2)^{\frac{1}{2}} (1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} (E_{2z}^{02} - E_{2x}^{02}). \quad (1.19)$$

W przypadku statycznym ($\omega_2 = 0$) wzór ten przechodzi w następujący [11, 13, 14]:

$$D - D_0 = -\frac{1}{7kT} \left(3a\kappa_a + \frac{\mu^2}{kT} \right), \quad (1.20)$$

zaś dla częstości optycznych w podane poprzednio wzory (1.12) i (1.13).

W następnych punktach przedstawimy szczegółowo klasyczną teorię nieliniowego rozpraszania światła wywołanego w gazie silnym polem optycznym. Pokażemy, że przy odpowiednio dobranych warunkach obserwacji nieliniowych zmian stałej rozpraszania S lub stopnia depolaryzacji D możemy wyznaczyć bezpośrednio nie tylko wartości liniowych i nieliniowych parametrów anizotropii optycznej drobin, ale możemy również określić ich znak. Rozważania nasze ograniczymy najpierw do ośrodków gazowych, dla których można wykonać konkretne oszacowania liczbowe rzędu wielkości spodziewanych w doświadczeniu efektów.

2. FUNKCJA STATYSTYCZNEGO ROZKŁADU DROBIN W STAŁYM I PRZEMIENNYM POLU ELEKTRYCZNYM

Weźmy pod uwagę ośrodek o objętości V , który w nieobecności zewnętrznych pól jest makroskopowo izotropowy. Niech w objętości V znajduje się N fizycznie jednakowych drobin o geometrii kulistej, ale o anizotropowych własnościach elektrycznych. Interesuje nas określenie rozkładu drobin po przestrzennych orientacjach względem wyróżnionego kierunku. Rozkład taki ma charakter statystyczny i zależy wyraźnie od mechanizmu oddziaływania drobin z zewnętrznymi polami, jeśli takie działają na dany ośrodek. W przypadku, gdy na ośrodek działa stałe pole elektryczne o natężeniu \mathbf{E} , rozkład orientacji Ω poszczególnych drobin względem kierunku \mathbf{E} opisany jest funkcją $f(\Omega, \mathbf{E})$. Zgodnie z klasyczną statystyką Boltzmana dla układu znajdującego się w równowadze termicznej przy temperaturze T mamy:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = \frac{\exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\}}{\int \exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\} d\Omega}, \quad (2.1)$$

gdzie $U(\Omega, \mathbf{E})$ jest energią potencjalną jaką drobiną posiada w zewnętrznym polu elektrycznym \mathbf{E} , przy czym $\beta = 1/kT$.

Ponieważ w tej chwili nie uwzględniamy wzajemnego oddziaływania drobin, przeto przy $\mathbf{E} = 0$ również $u(\Omega, 0) = 0$ i funkcja rozkładu statystycznego (2.1) redukuje się do postaci

$$f(\Omega, 0) = \frac{1}{\int d\Omega} = \frac{1}{\Omega}. \quad (2.2)$$

A więc w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego drobin rozrzucone są beładnie. Nie ma wyróżnionego kierunku, wszystkie orientacje drobin są równouprawnione, a więc równie prawdopodobne. Zatem funkcja (2.2) opisuje jednakowo prawdopodobny rozkład drobin we wszystkich kierunkach lub inaczej, izotropowy rozkład przestrzenny drobin.

W przypadkach nas interesujących wartość energii potencjalnej drobin $u(\Omega, \mathbf{E})$ jest mała w porównaniu z wartością ich energii cieplnej kT , wobec czego możemy czynnik boltzmanowski w (2.1) rozwinąć w szereg potęgowy

$$\exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \{-u(\Omega, \mathbf{E})\}^n, \quad (2.3)$$

wobec czego funkcja rozkładu (2.1) może być z wystarczającą dokładnością zastąpiona następującym rozwinięciem

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 + f_1 + f_2 + f_3 + \dots \quad (2.4)$$

gdzie $f_0 = f(\Omega, 0)$ jest funkcją rozkładu zerowego przybliżenia daną przez (2.2), zaś funkcje pierwszego, drugiego, trzeciego itd. przybliżenia określone są następująco

$$\begin{aligned} f_1 &= -\beta f_0(u - \bar{u}), \\ f_2 &= \frac{1}{2}\beta^2 f_0\{u^2 - \bar{u}^2 - 2(u - \bar{u})\bar{u}\}, \\ f_3 &= -\frac{1}{6}\beta^3 f_0\{u^3 - \bar{u}^3 - 3(u^2\bar{u} + u\bar{u}^2) + 6(\bar{u}^2 + u\bar{u} - \bar{u}^2)\bar{u}\}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

gdzie przez

$$\bar{u}^n = \int u^n f_0 d\Omega = \frac{1}{\Omega} \int u^n d\Omega \quad (2.6)$$

oznaczyliśmy uśrednienie na wszystkie możliwe orientacje drobin z jednakowym prawdopodobieństwem, czyli z funkcją izotropowego rozkładu (2.2). Uśrednienie (2.6) będziemy dalej krótko nazywać uśrednieniem izotropowym.

Dalsze obliczenia ograniczymy do wyrazów kwadratowych względem E ; w tym przybliżeniu energia potencjalna drobin może być przedstawiona rozwinięciem

$$u(\Omega, \mathbf{E}) = -\mu_\alpha E_\alpha - \frac{1}{2}a_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta - \dots, \quad (2.7)$$

w którym μ_α oznacza α -składową trwałego elektrycznego momentu dipolowego drobin oraz $a_{\alpha\beta}$ -składowe tensora jej liniowej polaryzowalności elektrycznej.

Na podstawie (2.6) i (2.7) mamy

$$\begin{aligned} \bar{u} &= -\frac{1}{2}a\delta_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta = -\frac{1}{2}aE^2, \\ \bar{u}^2 &= \frac{1}{3}\mu^2\delta_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta = -\frac{1}{3}\mu^2E^2, \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobec czego funkcje rozkładu pierwszego i drugiego przybliżenia (2.5) przyjmują postać ostateczną

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0\{\mu_\alpha E_\alpha + \frac{1}{2}(a_{\alpha\beta} - a\delta_{\alpha\beta}) E_\alpha E_\beta\}, \\ f_2 &= \frac{1}{6}\beta^2 f_0(3\mu_\alpha\mu_\beta - \mu^2\delta_{\alpha\beta}) E_\alpha E_\beta, \end{aligned} \quad (2.9)$$

gdzie $\delta_{\alpha\beta}$ jest tensorem jednostkowym, którego składowe równe są 1 dla $\alpha=\beta$ i zero dla $\alpha\neq\beta$, przy czym

$$a = \frac{1}{3}a_{\alpha\alpha} = \frac{1}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad (2.10)$$

oznacza średnią polaryzowalność elektryczną drobin.

Jeśli w szczególności rozkład ładunków elektrycznych drobin posiada symetrię kulistą, wtedy

$$\mu_{\alpha} = 0, \quad a_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta} \quad (2.11)$$

i funkcje pierwszego oraz drugiego przybliżenia (2.9) znikają, co jest oczywiste, ponieważ sztywne drobin kuliste nie doznają orientacji w zewnętrznym polu elektrycznym.

Często mamy do czynienia z drobinami posiadającymi symetrię względem jednej z osi głównych 1, 2, 3 elipsoidy polaryzowalności. Jeśli przyjmiemy, że drobiną jest symetryczna względem osi głównej 3 określonej wektorem jednostkowym \mathbf{k} , wówczas mamy

$$\mu_{\alpha} = \mu k_{\alpha}, \quad a_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta} + a\kappa_{\alpha}(3k_{\alpha}k_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.12)$$

i możemy funkcje rozkładu (2.9) sprowadzić do postaci:

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \{ \mu k_{\alpha} E_{\alpha} + \frac{1}{2} a \kappa_{\alpha} (3k_{\alpha} k_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) E_{\alpha} E_{\beta} \}, \\ f_2 &= \frac{1}{6} \beta^2 \mu^2 f_0 (3k_{\alpha} k_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) E_{\alpha} E_{\beta}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Podany wyżej sposób wyznaczania zaburzonych funkcji rozkładu stosuje się tylko wtedy, gdy na drobinie ośrodka działa stałe pole elektryczne i mamy w układzie określone warunki równowagi termodynamicznej. Jeśli na rozważany układ działa pole elektryczne

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.14)$$

zmieniające się w czasie t z częstością kołową ω , wówczas orientacja drobin związana jest z określonymi czasami relaksacji, które zależą od lepkości ośrodka, jego temperatury i kształtu geometrycznego drobin. W tym przypadku funkcja rozkładu musi opisać dynamiczne własności układu zależne od odpowiednich czasów relaksacji i może być wyznaczona z kinetycznego równania dyfuzji [20, 22]

$$\nabla^2 f + \beta \{ (\nabla f) \cdot (\nabla u) + f \nabla^2 u \} = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (2.15)$$

w którym W jest stałą tarcia wewnętrznego oraz ∇ – operatorem różniczkowania przestrzennego.

Według Debye'a [20], który pierwszy sformułował molekularną teorię relaksacji dipolowej, drobin dipolowe miały kształt kulisty o promieniu r_0 i z chwilą przyłożenia przemiennego pola elektrycznego orientowały się wewnątrz ośrodka ciągłego o lepkości η doznając siły tarcia

$$W = 8\pi r_0^3 \eta. \quad (2.16)$$

Określony rozkład orientacji przestrzennej dipoli w przemiennym polu elektrycznym uwarunkowany jest przeciwdziałającymi ruchami Browna, które dążą do przywrócenia pierwotnego bezład. Oczywiście usunięcie zewnętrznego pola powoduje zanik stanu upo-

rządkowania w wyniku chaotycznych ruchów Browna. Drobiny o geometrii kulistej charakteryzują się jednym czasem relaksacji, natomiast drobiny elipsoidalne posiadają sześć czasów relaksacji [21].

W niniejszej pracy przyjmujemy dla prostoty za Debye'm, że drobiny mimo iż są dipolowe (chodzi tutaj o dipol punktowy) mają kształt kulisty. Jeśli założymy dodatkowo, że drobiny posiadają oś symetrii wzdłuż kierunku momentu dipolowego, wówczas możemy wyrażenia (2.7) i (2.13) zapisać następująco

$$u(\Omega, \mathbf{E}) = -\mu F \cos \vartheta - \frac{1}{2} a [1 + \kappa_a (3 \cos^2 \vartheta - 1)] F^2, \quad (2.17)$$

$$f_1 = \beta f_0 \{ \mu F \cos \vartheta + \frac{1}{2} a \kappa_a (3 \cos^2 \vartheta - 1) F^2 \}, \quad (2.18)$$

$$f_2 = \frac{1}{6} \beta^2 \mu^2 f_0 (3 \cos^2 \vartheta - 1) F^2, \quad (2.19)$$

gdzie ϑ jest kątem między osią symetrii drobiny \mathbf{k} a kierunkiem lokalnego pola elektrycznego \mathbf{F} .

Z powyższych wyrażeń widzimy, że zarówno energia u jak funkcje rozkładu f_1 i f_2 zależą tylko od jednego kąta ϑ , wobec czego możemy równanie kinetyczne (2.15) napisać w postaci [22]

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \beta \left\{ \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right) f \right\} = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (2.20)$$

Wobec (2.14) przedstawiamy teraz pole \mathbf{F} w postaci

$$\mathbf{F} = \sum_n \mathbf{F}_n e^{i\omega_n t}, \quad (2.14a)$$

gdzie sumowanie rozciąga się po wszystkich częstościach dodatnich i ujemnych, przy czym \mathbf{F}_n jest amplitudą pola elektrycznego w ogólności zespoloną.

Uwzględniając (2.18) i (2.19) możemy oczekiwać, że rozwiązaniem równania (2.20) w pierwszym i drugim przybliżeniu będą funkcje

$$f_1(t) = \beta f_0 \left\{ \mu \cos \vartheta \sum_n A_n e^{i\omega_n t} + \frac{1}{2} a \kappa_a (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sum_n \sum_m B_{nm} e^{i(\omega_n + \omega_m)t} \right\}, \quad (2.21)$$

$$f_2(t) = \frac{1}{12} \beta^2 f_0 \mu^2 (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sum_n \sum_m C_{nm} e^{i(\omega_n + \omega_m)t}. \quad (2.22)$$

Podstawiając do równania (2.20) energię (2.17) wraz z polem w postaci (2.14a) oraz funkcję (2.4) z przybliżeniami (2.2), (2.21) i (2.22) otrzymujemy

$$A_n = \frac{F_n}{1 + i\omega_n \tau_D}, \quad B_{nm} = \frac{F_n F_m}{1 + i(\omega_n + \omega_m) \tau_R}, \quad (2.23)$$

$$C_{nm} = \frac{F_n F_m}{(1 + i\omega_n \tau_D) [1 + i(\omega_n + \omega_m) \tau_R]} + \frac{F_n F_m}{[1 + i(\omega_n + \omega_m) \tau_R] (1 + i\omega_m \tau_D)},$$

gdzie

$$\tau_D = \frac{1}{2} \beta W = \frac{4\pi r_0^3 \eta}{kT} \quad (2.24)$$

jest czasem relaksacji dipolowej Debye'a, zaś

$$\tau_R = \frac{1}{6}\beta W = \tau_D/3 \quad (2.25)$$

jest czasem reorientacji drobin, wywołanej silnym polem elektrycznym, zwanym również czasem relaksacji dwójłomności [22].

Zbierając razem otrzymane tutaj wyniki możemy napisać ostatecznie wyrażenie opisujące funkcję rozkładu drobinowego w obecności przemiennej pola elektrycznego o dużym natężeniu:

$$f(\Omega, \mathbf{E}, t) = f_0 \left\{ 1 + \beta \mu k_\alpha \sum_n \frac{F_{n\alpha} e^{i\omega_n t}}{1 + i\omega_n \tau_D} + \frac{\beta}{12} (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \sum_n \sum_m \frac{F_{n\alpha} F_{m\beta} e^{i(\omega_n + \omega_m)t}}{1 + i(\omega_n + \omega_m) \tau_R} \times \right. \\ \left. \times \left(6a\kappa_\alpha + \frac{\beta\mu^2}{1 + i\omega_n \tau_D} + \frac{\beta\mu^2}{1 + i\omega_m \tau_D} \right) \right\}, \quad (2.26)$$

gdzie uwzględniliśmy, że $k_\alpha F_{n\alpha} = F_n \cos \vartheta$.

Powyższa funkcja rozkładu opisuje ewolucję układu w czasie od chwili włączenia elektrycznego pola zaburzającego (2.14a).

Jeśli w rozwinięciu (2.26) położymy $\omega = 0$, wtedy otrzymamy wynik

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f_0 \left\{ 1 + \beta \mu k_\alpha F_\alpha + \frac{1}{6}\beta (3a\kappa_\alpha + \beta\mu^2) (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) F_\alpha F_\beta + \dots \right\} \quad (2.27)$$

słuszny dla przypadku orientacji drobin dipolowych w stałym polu elektrycznym. Łatwo sprawdzić, że wyrażenie (2.27) wynika bezpośrednio z wyrażen (2.9), przy założeniu symetrii osiowej drobin.

W drugim krańcowym przypadku, gdy $\omega\tau_D \rightarrow \infty$ i $\omega\tau_R \rightarrow \infty$ wyrażenie (2.26) upraszcza się do postaci

$$f(\Omega, \mathbf{E}_0) = f_0 \left\{ 1 + \frac{1}{4}\beta a\kappa_\alpha (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) F_{0\alpha} F_{0\beta} + \dots \right\}. \quad (2.28)$$

Widzimy, że w polu elektrycznym o wysokich częstościach, np. optycznych, trwałe dipole elektryczne nie doznają orientacji.

W ośrodkach bezstratnych nie interesują nas zmiany układu w czasie, ale pewien stan równowagi termicznej jaki ustala się po pewnym czasie od chwili włączenia zaburzenia. Taka sytuacja upoważnia nas do stosowania funkcji rozkładu postaci (2.1) z energią potencjalną zaburzenia uśrednioną w czasie [4, 10]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}_0) = \frac{\exp\{-\beta\langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t\}}{\int \exp\{-\beta\langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t\} d\Omega}. \quad (2.29)$$

Tutaj średnia czasowa oznaczona symbolem $\langle \rangle_t$, zdefiniowana jest następująco

$$\langle G \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T G(t) dt, \quad (2.30)$$

gdzie T jest okresem pewnej funkcji $G(t)$ zależnej od czasu t .

Podstawiając (2.14) do rozwinięcia (2.7) oraz pamiętając, że zgodnie z (2.30) człony zawierające szybkozmienne czynniki $e^{\pm i\omega t}$, $e^{\pm i2\omega t}$ itd. przy uśrednianiu po czasie dają

zero, otrzymamy

$$\langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t = -\frac{1}{4} a_{\alpha\beta} F_{0\alpha} F_{0\beta}^m. \quad (2.31)$$

Wynik ten oznacza, że pole elektryczne fali świetlnej oddziałuje tylko z elipsoidą polaryzowalności elektronowej drobiną nadążającą za zmianami pola oscylującego.

Podstawiając (2.31) do (2.5) otrzymujemy z dokładnością do kwadratu amplitudy \mathbf{E}_0 :

$$f(\Omega, \mathbf{E}_0) = f_0 \left\{ 1 + \frac{1}{4} \beta (a_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}) F_{0\alpha} F_{0\beta} + \dots \right\}. \quad (2.32)$$

3. ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W OBECNOŚCI SILNEGO OSCYLUJĄCEGO POLA ELEKTRYCZNEGO

Weźmy teraz pod uwagę gaz o objętości V , której liniowe rozmiary są małe w porównaniu z długością fali świetlnej. Przy takim założeniu rozważania nasze możemy ograniczyć tylko do rozpraszania typu dipolowego bez uwzględnienia interferencji wewnętrznej. Niech na tak określony ośrodek działają dwa pola elektryczne: jedno z tych pól $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_{01} \cos \omega_1 t$ oscylujące z częstością kołową ω_1 jest polem mierzącym związanym z słabą wiązką świetlną, zaś drugie $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_{02} \cos \omega_2 t$ oscylujące z częstością ω_2 jest silnym polem wywołującym nieliniowe zmiany światła rozproszonego. Jeśli w gazie nie występują korelacje międzydrobinowe, wtedy możemy wprowadzić tensor

$$I_{\alpha\beta}^R = \frac{\rho}{c_1^4} \int \left\langle \frac{d^2 m_\alpha}{dt^2} \frac{d^2 m_\beta}{dt^2} \right\rangle_t f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega, \quad (3.1)$$

który będzie charakteryzował natężenie światła rozproszonego przez gaz w obecności silnego oscylującego pola elektrycznego \mathbf{E}_2 , przy czym symbol $\langle \rangle_t$ oznacza uśrednienie w czasie (2.30) i c_1 — prędkość światła.

a. DROBINY ANIZOTROPOWE LINIOWO POLARYZOWALNE

Rozważmy najpierw przypadek drobin liniowo polaryzowalnych, dla których tensor rozpraszania przyjmuje postać wobec (1.7) i (2.14):

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\omega_1}{c_1} \right)^4 E_{01}^2 \int a_{\alpha\gamma}^{\omega_1} a_{\beta\delta}^{\omega_1} e_{1\gamma} e_{1\delta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.2)$$

określając rozpraszanie rejlejowskie z częstością podstawową ω_1 , gdy gaz poddany jest działaniu silnego pola elektrycznego \mathbf{E}_2 ; przy czym \mathbf{e}_1 jest wektorem jednostkowym w kierunku pola elektrycznego \mathbf{E}_1 . Jeśli założymy dalej, że drobinę posiadają symetrię osiową, wtedy wobec (2.12) otrzymamy z (3.2):

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = 2 R_{iz}^{\omega_1} I_1 \int \left\{ \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \kappa_a (1 - \kappa_a) (3 \delta_{\alpha\gamma} k_\beta k_\delta + 3 k_\alpha k_\gamma \delta_{\beta\delta} - 2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) + \kappa_a^2 (9 k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \right\} e_{1\gamma} e_{1\delta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega, \quad (3.3)$$

gdzie

$$R_{iz}^{\omega_1} = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\omega_1}{c_1} \right)^4 a^2 \quad (3.4)$$

oznacza współczynnik Rayleigha izotropowego rozpraszania oraz $I_1 = \frac{1}{2} E_{01}^2$ natężenie światła padającego.

Jeśli drobiny osiowosymetryczne posiadają również trwałe moment dipolowy, wtedy ich rozkład statystyczny w przemiennym polu elektrycznym określony jest funkcją (2.26). Zgodnie z definicją (2.6) mamy średnie izotropowe wektorów jednostkowych $k_\alpha k_\beta = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}$,

$$\overline{k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta} = \frac{1}{15} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}),$$

$$\overline{k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta k_\epsilon k_\eta} = \frac{1}{105} \{ \delta_{\alpha\beta} (\delta_{\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} + \delta_{\gamma\epsilon} \delta_{\delta\eta} + \delta_{\gamma\eta} \delta_{\delta\epsilon}) + \delta_{\alpha\gamma} (\delta_{\beta\delta} \delta_{\epsilon\eta} + \delta_{\beta\epsilon} \delta_{\delta\eta} + \delta_{\beta\eta} \delta_{\delta\epsilon}) +$$

$$+ \delta_{\alpha\delta} (\delta_{\beta\gamma} \delta_{\epsilon\eta} + \delta_{\beta\epsilon} \delta_{\gamma\eta} + \delta_{\beta\eta} \delta_{\epsilon\gamma}) + \delta_{\alpha\epsilon} (\delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\eta} + \delta_{\beta\delta} \delta_{\gamma\eta} + \delta_{\beta\eta} \delta_{\gamma\delta}) +$$

$$+ \delta_{\alpha\eta} (\delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon} + \delta_{\beta\delta} \delta_{\gamma\epsilon} + \delta_{\beta\epsilon} \delta_{\delta\gamma}) \}, \quad (3.5)$$

i otrzymujemy z (3.3) na tensor rozpraszania:

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \{ {}_0S_{\alpha\beta}^{\omega_1} + \frac{1}{2} {}_1S_{\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} E_{02}^2 + \dots \} I_1, \quad (3.6)$$

gdzie

$${}_0S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = 2 R_{iz}^{\omega_1} \{ e_{1\alpha} e_{1\beta} + \frac{1}{3} \kappa_a^2 (3\delta_{\alpha\beta} + e_{1\alpha} e_{1\beta}) \} \quad (3.7)$$

jest tensorem rozpraszania światła w nieobecności silnego pola elektrycznego, zaś tensor

$${}_1S_{\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} = \frac{2\beta\kappa_a^2}{105} R_{iz}^{\omega_1} \left(3a^{\omega_2} \kappa_a + \frac{\beta\mu^2}{1 + i\omega_2 \tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega_2 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_R} \right) G_{\alpha\beta} \quad (3.8)$$

wraz z tensorem

$$G_{\alpha\beta} = (7\kappa_a^{-1} - 1) [3(e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - 2e_{1\alpha} e_{1\beta} +$$

$$+ 3[3\delta_{\alpha\beta} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2\alpha} e_{2\beta} - 2\delta_{\alpha\beta}]] \quad (3.9)$$

określa rozpraszanie światła w obecności silnego oscylującego pola elektrycznego \mathbf{E}_2 , którego kierunek określony jest wektorem jednostkowym \mathbf{e}_2 .

Jeśli w szczególności częstość drgań ω_2 zmierza do zera, wtedy otrzymujemy z (3.8) wzór [11]

$${}_1S_{\alpha\beta}^{\omega_1, 0} = \frac{4\beta\kappa_a^2}{105} R_{iz}^{\omega_1} (3a^0 \kappa_a + \beta\mu^2) G_{\alpha\beta}, \quad (3.10)$$

który określa wpływ statycznego pola elektrycznego na rozpraszanie światła.

Jeśli natomiast oscylacje działającego na gaz pola elektrycznego są bardzo duże, wówczas (3.8) daje wynik

$${}_1S_{\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} = \frac{2\beta}{35} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_a^2 a^{\omega_2} \kappa_a G_{\alpha\beta} \quad (3.11)$$

opisujący rozpraszanie światła w obecności silnej wiązki światła.

Wreszcie, jeśli mamy do czynienia z rozpraszaniem światła przez jedną wiązkę światła ($E_{01} = E_{02} = E_0$, $a^{\omega_1} = a^{\omega_2}$), wówczas wyrażenia (3.8) i (3.9) redukują się do następującej postaci prostej [11]:

$${}_1S_{\alpha\beta}^{\omega, \omega} = \frac{\beta a^\omega}{70} \kappa_a^2 R_{iz}^\omega \{ 28e_\alpha e_\beta + \kappa_a (3\delta_{\alpha\beta} + 5e_\alpha e_\beta) \}. \quad (3.12)$$

b. DROBINY IZOTROPOWE NIELINIOWO POLARYZOWALNE

Jeśli rozwinięcie (1.14) przedłużymy do członu proporcjonalnego do $E_1 E_2^4$ otrzymamy:

$$m_\alpha = (a_{\alpha\beta} + b_{\alpha\beta\gamma} E_{2\gamma} + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta} E_{2\gamma} E_{2\delta} + \frac{1}{6} d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} E_{2\gamma} E_{2\delta} E_{2\epsilon} + \frac{1}{24} e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} E_{2\gamma} E_{2\delta} E_{2\epsilon} E_{2\eta} + \dots) E_{1\beta}, \quad (3.13)$$

gdzie pojawiły się dwa tensory $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ i $e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}$, które określają nieliniową polaryzowalność czwartego i piątego rzędu. W rozwinięciu (3.13) nie uwzględnialiśmy dla prostoty zależności tensorów poszczególnych polaryzowalności od częstości ω_1 i ω_2 .

Jeśli (3.13) zastosujemy do drobin izotropowo polaryzowalnych, wówczas będziemy mieli rozwinięcie [9]

$$m_\alpha = (a + \frac{1}{2} c_\perp E_2^2 + \frac{1}{24} e_\perp E_2^4 + \dots) E_{1\alpha} + \frac{1}{2} \{c_{||} - c_\perp + \frac{1}{12} (e_{||} - e_\perp) E_2^2 + \dots\} (\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2) E_{2\alpha} \quad (3.14)$$

z którego otrzymujemy wprost polaryzowalności (1.8), jeśli przyjmiemy, że $\mathbf{E}_1 || \mathbf{E}_2$ i odpowiednio $\mathbf{E}_1 \perp \mathbf{E}_2$.

Przyjmując

$$E_1 = E_{01} \cos \omega_1 t, \quad E_2 = E_{02} \cos \omega_2 t \quad (3.15)$$

oraz biorąc pod uwagę, że

$$E_1 E_2^2 = \frac{1}{4} \{2 \cos \omega_1 t + \cos(\omega_1 + 2\omega_2) t + \cos(\omega_1 - 2\omega_2) t\} E_{01} E_{02}^2, \\ E_1 E_2^4 = \frac{1}{16} \{6 \cos \omega_1 t + 4 \cos(\omega_1 + 2\omega_2) t + 4 \cos(\omega_1 - 2\omega_2) t + \cos(\omega_1 + 4\omega_2) t + \cos(\omega_1 - 4\omega_2) t\} E_{01} E_{02}^4 \quad (3.16)$$

oraz zakładając ponadto niezależność polaryzowalności a , c i e od częstości ω_1 i ω_2 otrzymujemy na podstawie (3.14) z równania (3.1) (przyjmujemy, że ω_1 i ω_2 są częstościami optycznymi różnymi $\omega_1 \neq \omega_2$):

$$I_{\alpha\beta}^R = \{ {}_0 S_{\alpha\beta}^{\omega_1} + {}_1 S_{\alpha\beta}^{\omega_1} I_2 + ({}_2 S_{\alpha\beta}^{\omega_1} + {}_2 S_{\alpha\beta}^{\omega_1 + 2\omega_2} + {}_2 S_{\alpha\beta}^{\omega_1 - 2\omega_2}) I_2^2 + \dots \} I_1, \quad (3.17)$$

gdzie

$${}_0 S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = 2 R_{iz}^{\omega_1} e_{1\alpha} e_{1\beta}, \quad (3.18)$$

$${}_1 S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = R_{iz}^{\omega_1} \left\{ 2 \left(\frac{c_\perp}{a} \right) e_{1\alpha} e_{1\beta} + \left(\frac{c_{||} - c_\perp}{a} \right) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \right\}, \quad (3.19)$$

$${}_2 S_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \frac{1}{8} R_{iz}^{\omega_1} \left\{ \left[4 \left(\frac{c_\perp}{a} \right)^2 + \left(\frac{e_\perp}{a} \right)^2 \right] e_{1\alpha} e_{1\beta} + 4 \left(\frac{c_{||} - c_\perp}{a} \right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 e_{2\alpha} e_{2\beta} + \left[4 \left(\frac{c_\perp}{a} \right) \left(\frac{c_{||} - c_\perp}{a} \right) + \left(\frac{e_{||} - e_\perp}{a} \right) \right] (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) \right\}, \quad (3.20)$$

$${}_2 S_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{8} R_{iz}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left\{ \left(\frac{c_\perp}{a} \right)^2 e_{1\alpha} e_{1\beta} + \left(\frac{c_{||} - c_\perp}{a} \right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 e_{2\alpha} e_{2\beta} + \left(\frac{c_\perp}{a} \right) \left(\frac{c_{||} - c_\perp}{a} \right) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) \right\}. \quad (3.21)$$

Wyrażenie (3.18) określa liniowe rozpraszanie rejlejowskie przez gaz złożony z drobin izotropowych. Wyrażenia (3.19) i (3.20) określają nieliniowy wpływ na rozproszenie rejlejowskie silnego pola elektrycznego o częstości zerowej. Wreszcie wyrażenie (3.21) opisuje nieliniowe rozproszenie trzeciego rzędu z częstościami $\omega_1 \pm 2\omega_2$.

c. DROBINY BEZ ŚRODKA INWERSJI NIELINIOWO POLARYZOWALNE

Rozważmy teraz ogólny przypadek drobin o dowolnej symetrii, dla których na podstawie (1.14) i (3.1) możemy napisać

$$I_{\alpha\beta}^R = I_{\alpha\beta}^{\omega_1} + I_{\alpha\beta}^{\omega_1 + \omega_2} + I_{\alpha\beta}^{\omega_1 + 2\omega_2} + \dots, \quad (3.22)$$

gdzie tensor

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1} = \rho \left(\frac{\omega_1}{c_1} \right)^4 I_1 \int \left\{ a_{\alpha\gamma}^{\omega_1} a_{\beta\delta}^{\omega_1} + \frac{1}{4} (a_{\alpha\gamma}^{\omega_1} c_{\beta\delta\epsilon\eta}^{\omega_1} + c_{\alpha\gamma\epsilon\eta}^{\omega_1} a_{\beta\delta}^{\omega_1}) E_{2\epsilon}^0 E_{2\eta}^0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{16} c_{\alpha\gamma\epsilon\eta}^{\omega_1} c_{\beta\delta\theta\chi}^{\omega_1} E_{2\epsilon}^0 E_{2\eta}^0 E_{2\theta}^0 E_{2\chi}^0 + \dots \right\} e_{1\gamma} e_{1\delta} f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.23)$$

określa rozproszenie rejlejowskie z częstością podstawową ω_1 i jego nieliniową zmianę wywołaną silnym polem elektrycznym o częstości zerowej.

Dalsze tensory rozwinięcia (3.22) w postaci [19]

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{4} \rho \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 I_1 \int b_{\alpha\gamma\epsilon}^{\omega_1 \pm \omega_2} b_{\beta\delta\eta}^{\omega_1 \pm \omega_2} e_{1\gamma} e_{1\delta} E_{2\epsilon}^0 E_{2\eta}^0 f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega, \quad (2.24)$$

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{\rho}{64} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{c_1} \right)^4 I_1 \int c_{\alpha\gamma\epsilon\eta}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} c_{\beta\delta\theta\chi}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} e_{1\gamma} e_{1\delta} E_{2\epsilon}^0 E_{2\eta}^0 E_{2\theta}^0 E_{2\chi}^0 f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega \quad (3.25)$$

określają nieliniowe rozproszenie drugiego rzędu, z częstościami sumacyjnymi i różnicowymi $\omega_1 \pm \omega_2$, oraz trzeciego rzędu z częstościami $\omega_1 \pm 2\omega_2$.

Przedyskutujemy teraz tensor rozpraszania drugiego rzędu (3.24), który jest różny od zera tylko wtedy, gdy drobin nie posiadają środka inwersji. Jeśli przyjmiemy, że drobin posiadają symetrię grupy punktowej D_2 wtedy tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ posiada różne od zera tylko składowe b_{123} , b_{231} i b_{312} wobec czego otrzymujemy z (3.24) po uśrednieniu na wszystkie możliwe orientacje drobin z zerową funkcją rozkładu:

$$I_{\alpha\beta}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{\rho}{210} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 I_1 I_2 (b_{123}^2 + b_{231}^2 + b_{312}^2)^{\omega_1 \pm \omega_2} \times \\ \times \{ 5\delta_{\alpha\beta} + 3e_{1\alpha} e_{1\beta} + 3e_{2\alpha} e_{2\beta} + 3\delta_{\alpha\beta} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \}. \quad (3.26)$$

Wzór ten stosuje się do drobin o symetrii grupy punktowej D_{2d} , jeśli położymy $b_{123} \neq b_{231} = b_{312}$, zaś w przypadku, gdy $b_{123} = b_{231} = b_{312}$ stosuje się do drobin o symetrii tetraedycznej T_d .

W analogiczny sposób możemy przedyskutować tensor (3.24) dla drobin bez środka inwersji o niższej symetrii, np. grup punktowych C_{2v} , C_{3v} , itd. [16 - 19, 31].

4. NIELINIOWE ZMIANY WSPÓLCZYNNIKA RAYLEIGHA

Obecnie najistotniejszą sprawą jest obliczenie odpowiednio dobranych wielkości, które mogą być dostępne bezpośrednio pomiarowi w badaniach doświadczalnych nieliniowego rozpraszania światła. Stan polaryzacji światła rozproszonego określamy przez jego rozkład na drgania równoległe i prostopadłe do płaszczyzny obserwacji. W tym celu przyjmijmy tak jak poprzednio, że wiązka padająca (mierząca) rozchodzi się wzdłuż osi Y , zaś obserwacji dokonujemy prostopadłe do kierunku padania w płaszczyźnie XY (płaszczyzna obserwacji). Interesują nas zatem natężenia światła rozproszonego z drganiami wektora elektrycznego prostopadłymi do płaszczyzny obserwacji I_{zz} (wzdłuż osi Z) i równoległymi do płaszczyzny obserwacji I_{yy} . Natężenie światła rozproszonego w danym kierunku, czyli współczynnik Rayleigha, określamy następująco

$$R = \frac{I_{yy} + I_{zz}}{I_1}, \quad (4.1)$$

gdzie $I_1 = \frac{1}{2}E_{01}^2$ określa natężenie światła padającego.

a. DROBINY IZOTROPOWE NIELINIOWO POLARYZOWALNE

Zastosujemy najpierw wzory (3.18) i (3.19) do przypadku, gdy światło padające jest niespolaryzowane

$${}_0S_{yy}^{\omega_1} = 0, \quad {}_0S_{zz}^{\omega_1} = R_{iz}^{\omega_1}, \quad (4.2)$$

$${}_1S_{yy}^{\omega_1} = 0, \quad {}_1S_{zz}^{\omega_1} = R_{iz}^{\omega_1} \left\{ \left(\frac{c_{\perp}}{a} \right) + \left(\frac{c_{\parallel} - c_{\perp}}{a} \right) e_{2z}^2 \right\}, \quad (4.3)$$

a więc widzimy, że w tym przybliżeniu teorii nie występuje składowa Y światła rozproszonego, a mamy tylko do czynienia ze składową Z zwaną rejlejowską. Podstawiając zatem (4.2) i (4.3) do (4.1) otrzymujemy na nieliniową zmianę współczynnika Rayleigha [19]

$$\frac{R_n - R_{iz}^{\omega_1}}{R_{iz}^{\omega_1}} = \left\{ \left(\frac{c_{\perp}}{a} \right) + \left(\frac{c_{\parallel} - c_{\perp}}{a} \right) e_{2z}^2 \right\} I_2. \quad (4.4)$$

Przyjmijmy dalej, że silna wiązka jest w określony sposób spolaryzowana, to znaczy drgania jej wektora elektrycznego E_2 zachodzą wzdłuż osi Z lub osi Y , wtedy otrzymamy z (4.4) odpowiednio

$$\frac{R_n - R_{iz}^{\omega_1}}{R_{iz}^{\omega_1}} = \begin{cases} \left(\frac{c_{\parallel}}{a} \right) I_{2z}^{\#}, \\ \left(\frac{c_{\perp}}{a} \right) I_{2y}^{\#}. \end{cases} \quad (4.5)$$

Widzimy więc, że pomiar względnej nieliniowej zmiany współczynnika Rayleigha dla dwóch przypadków, gdy kierunek drgań silnego pola optycznego E_2 jest równoległy lub prostopadły do płaszczyzny drgań wektora E_1 światła padającego, daje bezpośrednie

wartości nieliniowej deformacji optycznej izotropowej drobin w tych kierunkach. Oznacza to, że możemy niezależnie, określić wartości c_{\parallel} i c_{\perp} . Jest to bardzo ważna okoliczność, ponieważ jak to widzimy ze wzoru (1.10a) badanie indukowanej dwójtomności optycznej pozwala określić tylko różnicę tych wartości $c_{\parallel} - c_{\perp}$, to jest nieliniową anizotropię optyczną wymuszoną w atomie lub kulistej drobinie.

Jeśli silna wiązka światła również nie jest spolaryzowana, wówczas otrzymujemy na podstawie (4.4)

$$\frac{R_n - R_{iz}^{\omega_1}}{R_{iz}^{\omega_1}} = \frac{1}{2} \left(\frac{c_{\parallel} + c_{\perp}}{a} \right) I_2 \quad (4.6)$$

dla przypadku, gdy rozchodzi się ona w kierunku padającej wiązki światła (oś Y) albo

$$\frac{R_n - R_{iz}^{\omega_1}}{R_{iz}^{\omega_1}} = \left(\frac{c_{\perp}}{a} \right) I_2, \quad (4.7)$$

gdy rozchodzi się prostopadle do płaszczyzny obserwacji (wzdłuż osi Z).

Jeśli w rozważaniach naszych uwzględnimy rozpraszania wyższych rzędów, np. rozproszenie trzeciego rzędu określone wzorem (3.21), to okazuje się, że natężenie z drganiami wzdłuż osi Y jest różne od zera i wynosi:

$${}_2S_{yy}^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{8} R_{iz}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_{1\downarrow}} \right)^4 \left(\frac{c_{\parallel} - c_{\perp}}{a} \right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 e_{2y}^2. \quad (4.8)$$

W podobny sposób możemy przedyskutować wyrażenie (3.17) - (3.21) dla innych warunków możliwych do doświadczalnego badania.

b. DROBINY ANIZOTROPOWE LINIOWO POLARYZOWALNE

Na podstawie wyrażeń (3.7) i (3.11) otrzymujemy dla liniowego rozpraszania

$${}_0S_{yy}^{\omega_1} = \frac{6}{5} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a1}^2, \quad (4.9)$$

$${}_0S_{zz}^{\omega_1} = 2R_{iz}^{\omega_1} \left\{ e_{1z}^2 + \frac{1}{5} \kappa_{a1}^2 (3 + e_{1z}^2) \right\}, \quad (4.10)$$

oraz nieliniowego rozpraszania

$${}_1S_{yy}^{\omega_1} = \frac{6\beta}{35} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a1}^2 a^{\omega_2} \kappa_{a2} \{ 3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2y}^2 - 2 \}, \quad (4.11)$$

$${}_1S_{zz}^{\omega_1} = \frac{2\beta}{35} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a1}^2 a^{\omega_2} \kappa_{a2} \{ 3[3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2z}^2 - 2] + 2(7\kappa_{a1}^{-1} - 1)[3e_{1z}e_{2z}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - e_{1z}^2] \}. \quad (4.12)$$

Podstawiając wyrażenia (4.9) - (4.12) do definicji (4.1) otrzymamy na nieliniową zmianę współczynnika Rayleigha

$$R - {}_0R^{\omega_1} = {}_1R^{\omega_1} I_2, \quad (4.13)$$

gdzie

$${}_0R^{\omega_1} = 2R_{iz}^{\omega_1} \left\{ e_{1z}^2 + \frac{1}{5} \kappa_{a1}^2 (6 + e_{1z}^2) \right\} \quad (4.14)$$

jest współczynnikiem Rayleigha w nieobecności silnej wiązki światła, zaś

$${}_1R^{\omega_1} = \frac{2\beta}{35} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a_1} a^{\omega_2} \kappa_{a_2} \{2(7 - \kappa_{a_1}) [3e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - e_{1z}^2] + \\ + 3\kappa_{a_1} [6(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3(e_{2y}^2 + e_{2z}^2) - 4]\} \quad (4.15)$$

określa wpływ silnej wiązki światła na rejlejowskie rozproszenie.

Jeśli światło padające nie jest spolaryzowane, wówczas otrzymujemy z (4.14) i (4.15)

$${}_0R_n^{\omega_1} = R_{iz}^{\omega_1} (1 + \frac{13}{5} \kappa_{a_1}^2), \quad (4.16)$$

$${}_1R_n^{\omega_1} = \frac{2\beta}{35} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a_1} a^{\omega_2} \kappa_{a_2} (7 + 2\kappa_{a_1}^2) (3e_{2z}^2 - 1), \quad (4.17)$$

zaś jeśli światło padające jest spolaryzowane z drganiami wektora \mathbf{E}_1 równoległymi do płaszczyzny obserwacji ($e_{1x} = 1$, $e_{1z} = 0$)

$${}_0R_h^{\omega_1} = \frac{12}{5} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a_1}^2, \quad (4.18)$$

$${}_1R_h^{\omega_1} = \frac{6\beta}{35} R_{iz}^{\omega_1} \kappa_{a_1}^2 a^{\omega_2} \kappa_{a_2} (3e_{2z}^2 - 1). \quad (4.19)$$

Z wyrażen (4.13), (4.18) i (4.19) otrzymujemy na względną nieliniową zmianę współczynnika Rayleigha wzór:

$$\frac{R_h - {}_0R_h^{\omega_1}}{{}_0R_h^{\omega_1}} = \frac{a^{\omega_2} \kappa_{a_2}}{14kT} (3e_{2z}^2 - 1) I_2, \quad (4.20)$$

który daje możliwość bezpośredniego wyznaczenia anizotropii drobin $3a\kappa_a = a_{33} - a_{11}$ i ustalenia jej znaku.

c. DROBINY TETRAEDRYCZNE

Na podstawie (3.26) otrzymujemy dla drobin o symetrii tetraedrycznej

$${}_1I_{yy}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{\rho}{70} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 b_{123}^2 [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2y}^2 + 5] I_1 I_2, \quad (4.21)$$

$${}_1I_{zz}^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{\rho}{70} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{c_1} \right)^4 b_{123}^2 [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3(e_{1z}^2 + e_{2z}^2) - 2e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) + 5] I_1 I_2, \quad (4.22)$$

wobec czego mamy:

$${}_1R^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{35} R_{iz}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{b_{123}}{a} \right)^2 \{6(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3(e_{1z}^2 + e_{2y}^2 + e_{2z}^2) - \\ - 2e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) + 10\}. \quad (4.23)$$

Dla światła niespolaryzowanego (4.23) daje [19]

$${}_1R_n^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{70} R_{iz}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{b_{123}}{a} \right)^2 (29 + 4e_{2z}^2), \quad (4.24)$$

zaś dla światła spolaryzowanego z drganiami w płaszczyźnie obserwacji

$${}_1R_h^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{35} R_{iz}^{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{b_{123}}{a} \right)^2 (13 + 3e_{2x}^2). \quad (4.25)$$

5. NIELINIOWE ZMIANY STOPNIA DEPOLARYZACJI

Jedną z najczęściej mierzonych wielkości w badaniach rozpraszania światła jest stopień depolaryzacji, który definiujemy następująco:

$$D = \frac{I_{yy}}{I_{zz}}. \quad (5.1)$$

Przeprowadzimy dyskusję nieliniowych zmian D wywołanych silnym polem optycznym w gazach złożonych z drobin o określonych symetriach.

a. DROBINY ANIZOTROPOWE LINIOWO POLARYZOWALNE

Rozważmy najpierw prosty przypadek drobin osiowo symetrycznych liniowo polaryzowalnych, dla których mamy wyrażenie (4.9) dające wobec definicji (5.1)

$$D = D_0 + D_1 I_2 + D_2 I_2^2 + \dots \quad (5.2)$$

gdzie

$$D_0 = \frac{3\kappa_{a1}^2}{5e_{1z}^2 + (3 + e_{1z}^2)\kappa_{a1}^2} \quad (5.3)$$

jest stopniem depolaryzacji w nieobecności silnego pola optycznego, zaś

$$D_1 = \frac{a^{\omega_2} \kappa_{a2} D_0}{7kT} \{ 3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2y}^2 - 2 - D_0 [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 + 3e_{2z}^2 - 2] - \frac{2}{3} D_0 \left(\frac{7 - \kappa_{a1}}{a_1} \right) [3e_{1z} e_{2z} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) - e_{1z}^2] \} \quad (5.4)$$

określa nieliniowy wpływ silnego pola optycznego na stopień depolaryzacji.

Wyrażenia (5.3) i (5.4) słuszne są dla dowolnej polaryzacji zarówno słabej jak i silnej wiązki światła i redukują się do postaci:

$$D_0^n = \frac{6\kappa_{a1}^2}{5 + 7\kappa_{a1}^2}. \quad (5.5)$$

$$D_1^n = \frac{a^{\omega_2} \kappa_{a2} D_0^n}{42kT} \left\{ 3(1 + D_0^n)(3e_{2y}^2 - 1) - 2D_0^n \left(\frac{7 + 2\kappa_{a1}}{a_1} \right) (3e_{2z}^2 - 1) \right\}. \quad (5.6)$$

w przypadku niespolaryzowanej wiązki padającej, lub

$$D_0^v = \frac{3\kappa_{a_1}^2}{5 + 4\kappa_{a_1}^2}, \quad (5.7)$$

$$D_1^v = \frac{a^{\omega_2} \kappa_{a_2} D_0^v}{21kT} \left\{ 3(e_{2x}^2 - 1) + 2D_0^v \left(\frac{7 + 2\kappa_{a_1}}{a_1} \right) (3e_{2z}^2 - 1) \right\}, \quad (5.8)$$

gdy wiązka światła jest spolaryzowana z drganiami wektora elektrycznego prostopadłymi do płaszczyzny obserwacji oraz

$$D_0^h = 1, \quad (5.9)$$

$$D_1^h = -\frac{3a^{\omega_2} \kappa_{a_2}}{7kT} (e_{2z}^2 - e_{2y}^2) \quad (5.10)$$

dla drgań wektora elektrycznego w płaszczyźnie obserwacji.

Z powyższych wyrażeń widzimy, że nieliniowa zmiana stopnia depolaryzacji wyraża się bezpośrednio przez anizotropię drobin tylko w przypadku, gdy światło padające jest spolaryzowane z płaszczyzną drgań wektora elektrycznego E_1 równoległą do płaszczyzny obserwacji. Śluszne dla tego przypadku wzory (5.2), (5.9) i (5.10) możemy napisać następująco

$$D^h - 1 = -\frac{a_{||}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2}}{7kT} (\cos^2 \chi - \sin^2 \chi \sin^2 \varphi) E_{02}^2 \langle \cos^2 \omega_2 t \rangle_t, \quad (5.11)$$

ponieważ $e_{2z} = \cos \chi$ i $e_{2y} = \sin \chi \sin \varphi$.

Wzór w postaci (5.11) może być zastosowany zarówno dla przypadku pola elektrycznego oscylującego z częstością optyczną, dla której $\langle \cos^2 \omega_2 t \rangle_t = 1/2$, jak i dla przypadku statycznego pola elektrycznego ($\omega_2 = 0$, $\cos^2 \omega_2 t = 1$) rozważanego przez Rocarda [13]. W szczególności w przypadku silnej wiązki świetlnej spolaryzowanej z drganiami wektora elektrycznego E_2 wzdłuż osi Z otrzymujemy z (5.11) na nieliniową zmianę stopnia depolaryzacji

$$D^h - 1 = -\frac{a_{||}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2}}{7kT} I_{2z}. \quad (5.12)$$

Wzory (5.11) i (5.12) dają podstawę metody pozwalającej na bezpośrednie wyznaczenie anizotropii elektrycznej lub optycznej drobin i ustalenie jej znaku.

b. DROBINY IZOTROPOWE NIELINIOWO POLARYZOWALNE

Rozważmy teraz przypadek, kiedy światło rozproszone mierzymy w płaszczyźnie XY pod kątem θ do kierunku wiązki padającej (rys. 1). W tym przypadku otrzymujemy na podstawie (3.17) - (3.19) i (5.1) oraz (5.2) dla światła niespolaryzowanego

$$D_0^n(\theta) = \cos^2 \theta, \quad (5.13)$$

$$D_1^n(\theta) = -\left(\frac{c_{||} - c_{\perp}}{a} \right) \{ (e_{2z}^2 - e_{2x}^2) \cos^2 \theta + c_{2x} c_{2y} \cos \theta \sin \theta \}. \quad (5.14)$$

W szczególności, jeśli silna wiązka rozchodzi się wzdłuż osi Y , wtedy otrzymujemy na nieliniową zmianę stopnia depolaryzacji

$$D^n(\theta) = \left\{ 1 - \left(\frac{c_{||} - c_{\perp}}{a} \right) (I_{2z} - I_{2x}) + \dots \right\} \cos^2 \theta. \quad (5.15)$$

Z powyższych wzorów widzimy, że w przybliżeniu liniowym względem I_2 nie występuje żadna depolaryzacja światła rozproszonego przy obserwacji pod kątem $\theta = 90^\circ$. Jeśli

Rys. 1. Światło padające (P) rozchodzi się wzdłuż osi Y z drganiami wektora elektrycznego $\mathbf{E}_1 = \mathbf{e}_1 E^{i\omega t}$ w płaszczyźnie XZ . Światło rozproszone (r) obserwowane jest w płaszczyźnie XY pod kątem θ do kierunku propagacji światła padającego. Kierunek drgań wektora elektrycznego $\mathbf{E}_2 = \mathbf{e}_2 E^{\omega_2}$ jest dowolny i tworzy kąt χ z osią Z układu laboratoryjnego, przy czym φ jest kątem azymutalnym wektora jednostkowego \mathbf{e}_2

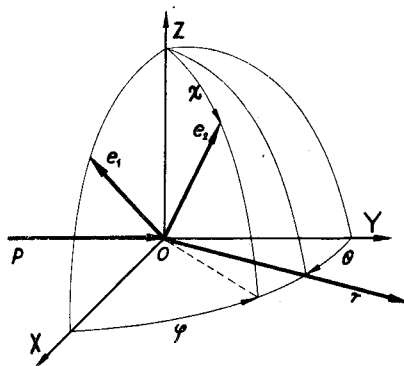


Fig. 1. The incident light (p) propagates along the Y -axis with oscillations of the electric vector $\mathbf{E}_1 = \mathbf{e}_1 E^{i\omega t}$ in the XZ -plane. Scattered light (r) is observed in the XY -plane at an angle θ to the direction of propagation of the incident beam. Oscillations of the electric vector $\mathbf{E}_2 = \mathbf{e}_2 E^{\omega_2}$ are directed arbitrarily, and subtend an angle χ with the laboratory Z -axis, φ being the azimuth angle of the unit vector \mathbf{e}_2

jednak uwzględnimy człony wyższego rzędu dane wzorami (3.20) i (3.21), wtedy nawet przy obserwacji dla $\theta = 90^\circ$ pojawi się nieliniowa depolaryzacja, która zgodnie z (3.17) i (4.8) określona jest współczynnikiem

$$D_2^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{16} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{c_{||} - c_{\perp}}{a} \right)^2 (e_{1x} e_{2x} + e_{1z} e_{2z})^2 \frac{e_{2y}^2}{e_{1z}^2}. \quad (5.16)$$

Dla światła padającego spolaryzowanego tak, że drgania są prostopadłe do płaszczyzny obserwacji otrzymujemy stąd

$${}_h D_2^{\omega_1 \pm 2\omega_2} = \frac{1}{16} \left(\frac{\omega_1 \pm 2\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{c_{||} - c_{\perp}}{a} \right)^2 e_{2y}^2 e_{2z}^2. \quad (5.17)$$

c. DROBINY TETRAEDRYCZNE (T_4)

Niech tak jak poprzednio światło padające nie jest spolaryzowane i obserwacji światła rozproszonego dokonujemy pod kątem θ do osi Y . Załóżmy ponadto, że drgania wektora \mathbf{E}_2 silnej fali świetlnej zachodzą wzdłuż osi Z i wtedy dla drobin tetraedrycznych otrzymamy następującą zmianę stopnia depolaryzacji

$${}_n D^{\omega_1 \pm \omega_2} = \cos^2 \theta + \frac{1}{70} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{b_{123}}{a} \right)^2 (13 - 17 \cos^2 \theta) I_{2z}, \quad (5.18)$$

która w szczególności, gdy $\theta=90^\circ$ daje:

$${}_n D^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{13}{70} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \left(\frac{b_{123}}{a} \right)^2 I_{2z}. \quad (5.19)$$

Mamy tutaj do czynienia z ciekawym przypadkiem. Widzimy z (5.13), że gaz złożony z drobin tetrahedralnych nie depolaryzuje światła rozproszonego pod kątem $\theta=90^\circ$. Jednak wystarczy taki gaz poddać działaniu silnego pola optycznego aby zaobserwować depolaryzację (5.19) wynikającą z nieliniowego rozpraszania światła drugiego rzędu. W ten sposób możemy otrzymać bezpośrednie informacje o nieliniowej polaryzowalności drobin tetrahedralnych z badań indukowanej w gazie depolaryzacji światła rozproszonego.

d. DROBINY BEZ ŚRODKA INWERSJI

Przystąpimy teraz do dyskusji stopnia depolaryzacji dla drobin bez środka inwersji o symetrii niższej od grupy T_d . Dla prostoty przyjmijmy jednak uproszczone warunki obserwacji pod kątem prostym do światła padającego, które jest liniowo spolaryzowane z wektorem elektrycznym \mathbf{E}_1 drgającym w płaszczyźnie obserwacji. Przy takim założeniu zgodnie z (5.9) $D_0=1$, zaś na współczynnik nieliniowej zmiany stopnia depolaryzacji wynikającej z rozpraszania drugiego rzędu określonego tensorem (3.24) otrzymujemy

$${}_n D_1^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{252 a^2 \kappa_a^2} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \{ 9b_{\alpha\beta\gamma} b_{\gamma\beta\alpha} + 9b_{\alpha\beta\alpha} b_{\beta\gamma\gamma} - 6b_{\alpha\beta\gamma} b_{\alpha\beta\gamma} - 12b_{\alpha\alpha\beta} b_{\beta\gamma\gamma} + 4b_{\alpha\alpha\gamma} b_{\beta\beta\gamma} \} (e_{2y}^2 - e_{2z}^2), \quad (5.20)$$

gdzie parametr liniowej anizotropii drobin κ_a określony jest przez (1.4) albo ogólnie następująco:

$$\kappa_a^2 = (3a_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha} a_{\beta\beta}) / 18a^2. \quad (5.21)$$

Jeśli w szczególności drobinę posiadają symetrię grupy punktowej C_{2v} , np. H_2O , $C_6H_5NO_2$ itd., wtedy składowe tensora $b_{\alpha\beta\gamma}$ są [19]:

$$b_{\alpha\beta\gamma} = (b_{113} i_\alpha i_\beta + b_{223} j_\alpha j_\beta + b_{333} k_\alpha k_\beta) k_\gamma + b_{131} (i_\alpha k_\beta + k_\alpha i_\beta) i_\gamma + b_{232} (j_\alpha k_\beta + k_\alpha j_\beta) j_\gamma, \quad (5.22)$$

i wyrażenie (5.20) redukuje się do postaci

$${}_n D_1^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{252 a^2 \kappa_a^2} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \{ 3(b_{333}^2 - b_{131}^2 - b_{232}^2 - 2b_{113}^2 - 2b_{223}^2 + 6b_{131} b_{113} + 6b_{223} b_{232}) + [b_{333} + 3(b_{131} + b_{232}) - 2(b_{113} + b_{223})]^2 \} \times (e_{2y}^2 - e_{2x}^2). \quad (5.23)$$

Przy założeniu, że $b_{113}=b_{223}$ oraz $b_{131}=b_{232}$ wzór powyższy stosuje się do drobin o symetrii grupy punktowej C_{4v} (np. BrF_5), C_{6v} jak również dla dużej grupy drobin o symetrii $C_{\infty v}$ (np. HCl , OCS itp.). Jeśli oprócz powyższego założenia dodamy ponadto

w nawiasie $\{ \}$ wzoru (5.23) człon $12b_{222}^2$, wtedy otrzymujemy następujący wzór

$${}_h D_1^{\omega_1 \pm \omega_2} = \frac{1}{126a^2 \kappa_a^2} \left(\frac{\omega_1 \pm \omega_2}{\omega_1} \right)^4 \{ 2(b_{333} - b_{113})^2 + 6b_{222}^2 + 3b_{131}(5b_{131} + 2b_{333} - 2b_{113}) \} (e_{2y}^2 - e_{2z}^2) \quad (5.24)$$

słuszny dla drobin grupy C_{3v} (np. NH_3 , CHCl_3 itp.). Dla $b_{131} = 0$ i $b_{222} = 0$ wzór (5.24) przechodzi wprost we wzór (1.16) jeśli w (1.17) położymy $b_{\parallel} = b_{333}$ i $b_{\perp} = b_{113}$.

e. DROBINY Z CENTRUM SYMETRII

W przypadku drobin posiadających środek symetrii nie występuje rozpraszanie drugiego rzędu określone w ogólności tensorem (3.24), ale różne od zera są tensory rozpraszania (3.23) i (3.25) zawierające polaryzowalności drobinowe trzeciego rzędu. Ograniczymy się tutaj tylko do członu w tensorze (3.23) proporcjonalnego do $E_{01}^2 E_{02}^2$ i otrzymamy na współczynnik depolaryzacji

$${}_h D_1^{\omega_1} = \frac{(e_{2y}^2 - e_{2z}^2)}{63a^2 \kappa_a^2} \{ 9a_{\alpha\beta} c_{\beta\gamma\gamma\alpha} - 3a_{\alpha\beta} (c_{\alpha\beta\gamma\gamma} + c_{\gamma\gamma\alpha\beta}) - 3a_{\alpha\alpha} c_{\beta\gamma\gamma\beta} + 2a_{\alpha\alpha} c_{\beta\beta\gamma\gamma} \}, \quad (5.25)$$

jeśli drgania światła padającego zachodzą w płaszczyźnie obserwacji.

Jeśli drobinę gazu rozpraszającego posiadają symetrię grupy punktowej D_{4h} (np. drobiną C_4H_8) wtedy (5.25) możemy zapisać w następującej prostej postaci

$${}_h D_1^{\omega_1} = \frac{1}{3} \left(\frac{c\kappa_c}{a\kappa_a} \right) (e_{2y}^2 - e_{2z}^2), \quad (5.26)$$

gdzie oprócz anizotropii liniowej polaryzowalności (1.1) wprowadziliśmy anizotropię polaryzowalności trzeciego rzędu

$$\kappa_c = 2(c_{3333} + 2c_{1122} + 3c_{1313} - 3c_{1212} - c_{1111} - c_{1133} - c_{3311})/7c \quad (5.27)$$

oraz średnią polaryzowalność trzeciego rzędu

$$c = (3c_{3333} + 6c_{1111} + 2c_{1122} + 2c_{1133} + 2c_{3311} + 4c_{1212} + 8c_{1313})/15 \quad (5.28)$$

Dla drobin o symetrii grup punktowych C_{6h} (np. drobin C_6Cl_6) i D_{6h} (np. drobin C_6H_6) należy w (5.27) i (5.28) położyć $2c_{1212} = c_{1111} - c_{1122}$. Dla symetrii sferycznej mamy ponadto $c_{3333} = c_{1111}$, $2c_{1212} = 2c_{1313} = c_{3333} - c_{1133}$, $c_{1122} = c_{1133} = c_{3311}$, wobec czego anizotropia (5.27) znika i nie obserwujemy zmiany stopnia depolaryzacji danej przez (5.26).

Jeśli częstotści drgań obu wiązek są równe lub bliskie sobie, wtedy dla drobin optycznie nieaktywnych możemy przyjąć, że tensor $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest całkowicie symetryczny $c_{1313} = c_{1133} = c_{3311}$ oraz $c_{1122} = c_{1212} = c_{1111}/3$ i parametry (5.27) i (5.28) przyjmują postać

$$\begin{aligned} \kappa_c &= 2(3c_{3333} - 4c_{1111} + 3c_{1133})/21c, \\ c &= (3c_{3333} + 8c_{1111} + 12c_{1133})/15. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Jeśli przyjmiemy ponadto, że $c_{1133} = (c_{1111} + c_{3333})/6$, wtedy parametry polaryzowalności

trzeciego rzędu (5.29) redukują się do postaci prostej

$$\kappa_c = \frac{c_{3333} - c_{1111}}{c_{3333} + 2c_{1111}}, \quad c = \frac{1}{3} (c_{3333} + 2c_{1111}) \quad (5.30)$$

analogicznej do parametrów liniowej polaryzowalności (1.1).

6. DYSKUSJA I WNIOSKI

Przeprowadzimy teraz najpierw liczbowe oszacowania nieliniowych zmian współczynnika Rayleigha i stopnia depolaryzacji jakich możemy się spodziewać przy stosowaniu techniki laserowej.

W przypadku metanu mamy następujące dane [33] $a = 2,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ i $c = 2,6 \cdot 10^{-36} \text{ jES}$, wobec czego mamy na podstawie (4.5)

$$\frac{R_n - R_{is}^{\omega_1}}{R_{is}^{\omega_1}} = \left(\frac{c_{||}}{a} \right) I_{2z} = 1,08 \cdot 10^{-12} I_{2z}. \quad (6.1)$$

Aby otrzymać zmianę współczynnika Rayleigha rzędu 10^{-6} możliwą teoretycznie do obserwacji [36], należy stosować pole elektryczne o natężeniu $2 \cdot 10^3 \text{ jES}$, które niesie wiązka światła o gęstości strumienia energii rzędu 10^3 MW/cm^2 . Gęstość strumienia energii niezogniskowanej wiązki impulsowego gigantycznego lasera rubinowego leży w granicach 1 do 50 MW/cm^2 [6]. Natężenie pola elektrycznego związanego z taką wiązką laserową, wynosi $3 \cdot 10^4 \text{ jES}$ i zgodnie ze wzorem (6.1) otrzymamy zmianę R_n rzędu 10^{-3} , którą można by zaobserwować w doświadczeniu.

Ze wzorów (1.9), (1.10a) i (5.15) otrzymujemy

$$(c_{||} - c_{\perp})(I_{2z} - I_{2x}) = \begin{cases} \frac{n_z^2 - n_x^2}{2\pi\rho}, \\ a \frac{D^n - D_0^n}{2D_0^n}, \end{cases} \quad (6.2)$$

gdzie D_0^n jest określone przez (5.13).

Widzimy więc, że mamy co najmniej dwie metody eksperymentalne bezpośredniego określenia wartości i znaku anizotropii optycznej indukowanej w izotropowej drobinie silnym światłem laserowym, a mianowicie pomiar dwójłomności optycznej gazu oraz nieliniowej zmiany stopnia depolaryzacji światła rozproszonego. Wykonując dodatkowe eksperymenty, w których można mierzyć zmiany współczynnika Rayleigha lub innych wielkości charakteryzujących nieliniowe rozpraszanie światła przy odpowiednio dobranych warunkach (patrz np. wzory (4.4) - (4.8)), możemy określić wartości wielkości $c_{||}$ i c_{\perp} charakteryzujące trzeciego rzędu nieliniową deformację atomów lub drobin izotropowych.

W istocie rzeczy takie drobinę tetraedryczne jak CH_4 lub CCl_4 charakteryzują się również nieliniową polaryzacją drugiego rzędu b_{123} , która występuje we wzorach (4.23) - (4.25) oraz (5.18) i (5.19). I tak np. dla CCl_4 mamy $a = 10,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ oraz przyjmując

$b_{123} = 10 \cdot 10^{-30}$ jES, otrzymamy z wzoru (5.19)

$${}_n D^{\omega_1 \pm \omega_2} = 18 \left(1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \cdot 10^{-14} I_{2z}. \quad (6.3)$$

Przyjmując $\omega_2/\omega_1 = 1$ otrzymujemy stąd nieliniową depolaryzację rzędu $10^{-12} I_{2z}$ możliwą do wykrycia przy natężeniu E_2 nie mniejszego od 10^3 jES.

Wzór (1.16) można z wystarczającym przybliżeniem zastosować do chloroformu (ściślej do CHCl_3 należy stosować wzór (5.24)), dla którego mamy [19, 37] $\kappa = -0,78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ i $\kappa_b = -8,3 \cdot 10^{-30}$ jES, wobec czego mamy na nieliniową zmianę stopnia depolaryzacji

$$D_h - 1 = 16 \left(1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^4 \cdot 10^{-12} (I_{2z} - I_{2y}). \quad (6.4)$$

Widzimy, że w tym przypadku możemy się spodziewać wyjątkowo dużych zmian D możliwych do obserwacji już przy natężeniu pola rzędu 100 jES. Do powyższego oszacowania posłużyliśmy się następującymi wartościami polaryzowalności drugiego rzędu: $b_{333} = 96 \cdot 10^{-30}$ jES i $b_{113} = 121 \cdot 10^{-30}$ jES, które wyznaczone zostały z badań liniowego rozpraszania światła ciekłego chloroformu [37]. Wartości te wydają się dość duże i będzie je można określić dokładniej z badań doświadczalnych nieliniowego rozpraszania drugiego rzędu [15].

Widzieliśmy poprzednio, że w przypadku substancji typu chloroformu mamy również do czynienia z rozproszeniem wynikającym z orientacji drobin w silnym oscylującym polu elektrycznym. Efekt ten określony jest wzorem (5.10) i dla chloroformu odpowiadająca temu efektowi orientacji molekularnej zmiana D wynosi przy $T = 300^\circ\text{K}$:

$$D_h - 1 = 8 \cdot 10^{-12} (I_{2z} - I_{2y}), \quad (6.5)$$

która jest mniejsza o 2 $(1 + \omega_2/\omega_1)^4$ od oszacowanej zmiany (6.4) wywołanej efektem deformacji optycznej drugiego rzędu.

W przypadku nitrobenzenu $3a\kappa_a = 7,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ i zmiana D wynikająca z efektu orientacji molekularnej wynosi

$$D_h - 1 = -26 \cdot 10^{-12} (I_{2z} - I_{2y}), \quad (6.6)$$

a więc jest przeszło 3 razy większa od odpowiedniej zmiany (6.5) dla chloroformu. Niestety dotychczas nie znamy parametrów nieliniowej deformacji optycznej drobin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ i nie możemy tutaj oszacować odpowiedniej zmiany D wynikającej z rozpraszania drugiego rzędu. Prawdopodobnie znaczniejszych efektów można się spodziewać przy rozpraszaniu przez makrocząsteczki tak jak to ma miejsce w przypadku stałego pola elektrycznego [38 - 40].

Dla drobin anizotropowych, nawet jeżeli mają środek symetrii oprócz zmiany (5.10) związanej z orientacją molekularną mamy dodatkową zmianę (5.26)

$$D_h - 1 = \frac{1}{3} \left(\frac{c\kappa_c}{a\kappa_a} \right) (I_{2y} - I_{2z}), \quad (6.7)$$

wynikającą z polaryzowalności trzeciego rzędu c . W przypadku CS_2 mamy: $a = 8,77 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\kappa_a = 0,37$ [19] i $c = 56,5 \cdot 10^{-36} \text{ jES}$ [41] wobec czego rząd zmiany D wynosi $-66 \cdot 10^{-12} I_{2z}$, według wzoru (5.10), oraz $-2,2 \cdot 10^{-12} I_{2z}$ według wzoru (6.7), jeśli założymy, że $\kappa_a = \kappa_c$. A więc w przypadku CS_2 , nieliniowe zmiany stopnia depolaryzacji wynikające z efektu orientacji molekularnej są 30 razy większe od zmian wywołanych efektem nieliniowej deformacji molekularnej. Fakt ten jest dość oczywisty jeśli zważymy iż drobina CS_2 jest jedną z najsilniej anizotropowych drobin i o wiele łatwiej orientuje się w silnym polu optycznym aniżeli deformuje nieliniowo.

Z powyższych oszacowań wynika, że obecna technika laserowa daje pełne podstawy do systematycznego badania nieliniowych zmian współczynnika Rayleigha i depolaryzacji (lub innych wielkości charakteryzujących rozpraszanie) wywołanych silną wiązką laserową. Doświadczalne badanie tych efektów mieć będzie tę przewagę nad mierzalnymi dotychczas dobrze efektami dwójłomności, że pozwoli w sposób bezpośredni ustalić wartość liczbową i znak anizotropii optycznej drobin izolowanych, zarówno liniowych, jak i nieliniowych. Określenie poszczególnych składowych tensorów nieliniowych polaryzowalności drugiego i trzeciego rzędu $b_{\alpha\beta\gamma}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ może być dokonane przez przeprowadzenie pewnej serii rozmaitych pomiarów w określonych warunkach eksperymentalnych, np. możemy badać nieliniowe rozproszenie pod odpowiednimi kątami, lub przy wyróżnionych kierunkach drgań wektora elektrycznego silnej wiązki światła (porównaj rys. 1). Do separacji poszczególnych składowych nieliniowej polaryzowalności można by wykorzystać również dyspersyjne i rezonansowe badania nieliniowego rozpraszania światła, ponieważ poszczególne składniki zależą w inny sposób od częstości drgań stosowanych wiązek świetlnych [16, 17, 19]. W ten sposób cały zespół tych różnorodnych pomysłowych badań wraz z badaniami dwójłomności optycznej dostarczy nam wiele nowych informacji na temat nieliniowych własności atomów oraz drobin izolowanych.

Znaną jest rzeczą, że gaz złożony z nieoddziałujących ze sobą atomów lub drobin, które polaryzują się liniowo i izotropowo, nie depolaryzuje światła rozproszonego w kierunku prostopadłym do kierunku wiązki padającej. W niniejszej pracy pokazaliśmy, że jeśli ten sam gaz poddany zostanie działaniu silnego pola elektrycznego, np. wiązki laserowej, wtedy pojawi się nieznaczna depolaryzacja wynikająca z nieliniowego rozpraszania światła, bądź drugiego rzędu (w przypadku drobin tetraedrycznych o symetrii T_d), bądź trzeciego rzędu, które jest jedynym rozproszeniem w przypadku drobin izotropowych nieliniowo polaryzowalnych. A więc w takich gazach bezpośrednia nieliniowa deformacja optyczna atomów lub drobin jest jedynym czynnikiem powodującym zmiany obserwowanego światła rozproszonego. Jeśli jednak badany gaz złożony będzie z drobin optycznie anizotropowych, wtedy oprócz rozproseń wynikających z efektu nieliniowej deformacji optycznej pojawi się dodatkowe rozproszenie wywołane orientacją drobin w silnym polu optycznym. Które z tych rozproseń odgrywa ważniejszą rolę zależeć będzie przede wszystkim od struktury i rodzaju symetrii drobin rozpraszających. Rozważania nasze ograniczyliśmy tutaj celowo do ośrodków gazowych ponieważ badania ich dają nam czyste informacje o izolowanych atomach i drobinach. Teoria ta może być rozszerzona na przypadek ośrodków zgęszczonych, w których mogą występować korelacje drobinowe typu radialnego lub kątego. Jednakże w tym przypadku otrzymuje się wyrażenia bardzo złożone i nie nadające się do bezpośrednich oszacowań liczbowych, chociaż postać ich

mówi nam wiele o statystycznym i molekularnym mechanizmie nieliniowego rozpraszania światła w gazach rzeczywistych lub cieczech (porównaj [34, 37, 40, 42]). Przedstawiona teoria może być również rozszerzona w innym kierunku, a mianowicie przez uwzględnienie rozpraszania nie tylko typu dipolowego, ale kwadrupolowego itd. wynikającego z niejednorodności pól elektrycznych wiązek świetlnych [32].

Na zakończenie podkreślić należy, że dzięki laserom emitującym monochromatyczne i równoległe wiązki o dużym natężeniu, powstały o wiele większe niż dotychczas możliwości przeprowadzenia szeregu pomysłowych eksperymentów polegających na pomiarze rozmaitych wielkości charakteryzujących natężenie i polaryzację światła rozproszonego. Niedawno przeprowadzono za pomocą techniki laserowej pomiary liniowego relejowskiego rozpraszania światła przez gazy atomowe [43]. Pomiary te wskazały na potrzebę rozszerzenia i zmodyfikowania klasycznej teorii Rayleigha, co uczyniono wstępnie na poziomie klasycznym [44] jak i kwantowo-mechanicznym [45]. Za pomocą gazowych laserów przeprowadzono już pierwsze dokładne pomiary stopnia depolaryzacji relejowskiego rozpraszania w kilku gazach [46] i cieczech organicznych [47]. Opracowane obecnie metody pomiarowe [15, 43, 46, 47] są bardzo czułe i dokładne i pozwalają na przebadanie między innymi zależności kątowej rozpraszania relejowskiego zarówno liniowego [47], jak i nieliniowego [15, 48]. Pożyteczne jest również przeprowadzenie doświadczalnych badań zależności natężenia światła rozproszonego od częstości harmonicznych, różnicowych lub sumacyjnych, w celu sprawdzenia rozwiniętych dotychczas kwantowo-mechanicznych teorii rozprożeń dwu, trój i więcej fotonowych [16 - 19, 32, 48 - 51]. Równoległe doświadczalne i teoretyczne badania tych różnorodnych rozprożeń rokują wielkie nadzieje i dadzą nam nowe narzędzie bardziej wnikliwego niż dotychczas studiowania liniowych i nieliniowych własności optycznych atomów i drobin izolowanych.

7. WPŁYW SILNEGO OSCYLUJĄCEGO POLA ELEKTRYCZNEGO NA WSPÓŁCZYNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Niedawno Maker, Terhune i Savage [52] zaobserwowali zmiany współczynnika załamania w kilku cieczech oświetlonych silnym światłem laserowym. Pomiary te pokazały, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi [53], że w cieczech oświetlonych silnym światłem spolaryzowanym eliptycznie współczynniki załamania dla promieni spolaryzowanych kołowo w kierunku prawym i lewym różnią się między sobą. Wywołane w ten sposób skrócenie płaszczyzny polaryzacji zależy od różnicy natężeń promieni świetlnych o drganiach prawych i lewych oraz od własności badanych substancji [52, 53]. Nieco wcześniej Mayer i Gires [7] oraz ostatnio Paillette [8] przeprowadzili pierwsze doświadczalne badania dwójłomności optycznej indukowanej światłem laserowym w rozmaitych cieczech. Zjawisko to przewidział teoretycznie Buckingham [4], na kilka lat przed uruchomieniem laserów, opierając się na klasycznej elektrodynamice i mechanice statystycznej. Zjawisko dwójłomności optycznej stanowi właściwie graniczny przypadek (dla częstości optycznych) rozważanego jeszcze wcześniej przez Peterlina i Stuarta [22] zjawiska Kerra, wywołanego w cieczech silnym oscylującym polem elektrycznym.

Obecnie stają się niezmiernie ciekawe badania nie tylko nieliniowych zmian współczynników załamania dla danej częstości pola optycznego, ale ich pełna zależność od

częstości drgań stosowanego pola elektrycznego w całym zakresie częstości obejmującym zarówno dyspersję dipolową, jak i dyspersję optyczną. Dla niskich częstości problem ten był już dyskutowany przez Peterlina i Stuarta [22], którzy rozszerzyli znaną teorię relaksacji dipolowej Debye'a [20] na przypadek silnego oscylującego pola elektrycznego. Wprawdzie molekularna teoria relaksacyjna Debye'a daje w przypadku ośrodków gęstych tylko jakościowy opis, ale posłużymy się nią tutaj ponieważ w prosty sposób objaśnia istotny mechanizm zjawiska Kerra wywołanego silnym oscylującym polem elektrycznym.

Z teoretycznego punktu widzenia podstawowym problemem relaksacyjnej teorii nieliniowych zmian współczynnika załamania jest znalezienie funkcji rozkładu w pierwszym, drugim i dalszych przybliżeniach z kinetycznego równania dyfuzji [20, 22] jak to uczyniliśmy w punkcie 2, lub równania Fokkera-Plancka [54]. Rozwiązanie tego zagadnienia dla ogólnego przypadku jest niezmiernie trudne i daje się wykonać efektywnie tylko w nielicznych przypadkach szczególnych, na przykład nieoddziałujących ze sobą statystycznie drobin, które pod względem elektrycznym są osiowo symetryczne, ale o kulistym kształcie geometrycznym. Ten właśnie przypadek dyskutowaliśmy w punkcie 2 otrzymując w wyniku funkcję molekularnego rozkładu w postaci (2.26). Jeśli idzie o elektronową dyspersję nieliniowych zjawisk, to możemy ją dość łatwo opisać na poziomie klasycznym jak i kwantowo-mechanicznym [5, 6, 12, 32, 55 - 57]. Niech na izotropowy ośrodek działają tak jak poprzednio dwa pola elektryczne; jedno z tych pól $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_{01} e^{i\omega_1 t}$ oscylujące w czasie t z częstością kołową ω_1 jest polem mierzącym, o słabym natężeniu wywołującym tylko liniową polaryzację ośrodka, zaś drugie z tych pól $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_{02} e^{i\omega_2 t}$ oscylujące z częstością kołową ω_2 jest polem silnym o natężeniu wystarczającym do wywołania nieliniowej polaryzacji ośrodka. Jeśli rozważany ośrodek jest dostatecznie zgęszczony, wówczas na drobinę działają pola lokalne \mathbf{F}_1 i \mathbf{F}_2 i moment dipolowy indukowany w drobinie przez pole \mathbf{F}_1 w obecności pola \mathbf{F}_2 określony jest następującym rozwinięciem (jeśli ograniczymy się do wyrazów liniowych względem \mathbf{F}_1 i kwadratowych względem \mathbf{F}_2)

$$m_{1\alpha} = a_{\alpha\beta}^{\omega_1} F_{1\beta} + b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1, \omega_2} F_{1\beta} F_{2\gamma} + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} F_{1\beta} F_{2\gamma} F_{2\delta} + \dots \quad (7.1)$$

W rozwinięciu tym tensor $a_{\alpha\beta}$ określa liniową lub pierwszego rzędu, polaryzowalność elektryczną drobinę zależną na ogół od częstości ω_1 . Pozostałe tensory rozwinięcia (7.1) określają nieliniowe polaryzowalności drobinę zależne jednocześnie od częstości ω_1 i ω_2 , przy czym $b_{\alpha\beta\gamma}$ jest tensorem polaryzowalności elektrycznej drugiego rzędu zaś $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest tensorem polaryzowalności elektrycznej trzeciego rzędu. Zależność nieliniowych tensorów od częstości ω_1 i ω_2 można znaleźć zarówno metodami klasycznymi, jak i kwantowymi.

Pod wpływem silnego pola elektrycznego \mathbf{F}_2 drobinę ośrodka doznają określonej orientacji, przy czym ich rozkład w elementarnym kącie bryłowym $d\Omega$ określa prawdopodobieństwo $f(\Omega, \mathbf{F}_2) d\Omega$. W przypadku układu znajdującego się w oscylującym polu elektrycznym, funkcja rozkładu drobinowego dana jest ogólnym wyrażeniem (2.26).

Ponieważ znamy już funkcję rozkładu możemy więc obliczyć średnią statystyczną wartość momentu indukowanego w drobinie polem \mathbf{F}_1 w obecności pola \mathbf{F}_2 , a zatem i współczynnik załamania światła jaki ośrodek o gęstości ρ posiada w tym wypadku

$$n_{E_2}^2 - 1 = 4\pi\rho \left\langle \frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial E_{1\beta}} e_{1\alpha} e_{1\beta} \right\rangle_{E_2}, \quad (7.2)$$

gdzie \mathbf{e}_1 jest wektorem jednostkowym w kierunku pola \mathbf{E}_1 , zaś symbol $\langle \rangle_{E_2}$ oznacza średnią statystyczną wartość funkcji stanu $\Phi(\Omega, \mathbf{F}_2)$ dla układu poddanego działaniu pola \mathbf{E}_2 :

$$\langle \Phi \rangle_{E_2} = \int \Phi(\Omega, \mathbf{F}_2) f(\Omega, \mathbf{F}_2) d\Omega. \quad (7.3)$$

a. DROBINY LINIOWO POLARYZOWALNE

Jeśli przyjmiemy tak jak wyżej, że drobiny są osiowo symetryczne oraz, że są tylko liniowo polaryzowalne, wówczas możemy w rozwinięciu (7.1) zaniedbać człony nieliniowe i otrzymamy z (7.2)

$$n_{E_2}^2 - 1 = \frac{4\pi}{3} \rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right) \int \left\{ 3a^{\omega_1} + (a_{||}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) e_{1\alpha} e_{1\beta} \right\} f(\Omega, \mathbf{F}_2) d\Omega. \quad (7.4)$$

Podstawiając do (7.4) funkcję rozkładu statystycznego (2.26) otrzymujemy na współczynnik załamania światła w obecności silnego oscylującego pola elektrycznego, po uwzględnieniu średnich izotropowych (3.5),

$$\begin{aligned} n_{\pm}^2 - n_1^2 &= \frac{\pi\rho}{45} \beta (a_{||}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \times \\ &\times \left(a_{||}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2} + \frac{\beta\mu^2}{1 \pm i\omega_2 \tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{\pm i2\omega_2 t}}{1 \pm i2\omega_2 \tau_R} \right) \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right) F_{02}^2, \end{aligned} \quad (7.5)$$

gdzie

$$n_1^2 - 1 = 4\pi\rho a^{\omega_1} \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \quad (7.6)$$

jest współczynnikiem załamania światła w nieobecności silnego pola elektrycznego ($F_2 = 0$).

Z wyrażenia (7.5) widzimy, że współczynnik załamania światła jest wielkością zespoloną i może być przedstawiony w postaci standardowej

$$n_{\pm}^2 = \text{Re}(n^2) \mp i \text{Im}(n^2), \quad (7.7)$$

gdzie części rzeczywista i urojona dane są następująco:

$$\begin{aligned} \text{Re}(n^2 - n_1^2) &= \frac{\pi\rho}{45} \beta (a_{||}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 F_{02}^2 \times \\ &\times \left\{ (a_{||}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2}) \left[1 + \frac{\cos 2\omega_2 t - 2\omega_2 \tau_R \sin 2\omega_2 t}{1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2} \right] + \right. \\ &\left. + \frac{\beta\mu^2}{1 + \omega_2^2 \tau_D^2} \left[1 + \frac{(1 - 2\omega_2^2 \tau_D \tau_R) \cos 2\omega_2 t + \omega_2 (\tau_D + 2\tau_R) \sin 2\omega_2 t}{1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned}
 \text{Im}(n^2 - n_1^2) = & \frac{\pi\rho}{45} \beta (a_{\parallel}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 F_{02}^2 \times \\
 & \times \left\{ \frac{a_{\parallel}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2}}{1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2} (2\omega_2 \tau_R \cos 2\omega_2 t - \sin 2\omega_2 t) + \right. \\
 & \left. + \frac{\beta\mu^2}{1 + \omega_2^2 \tau_D^2} \left[\omega_2 \tau_D + \frac{\omega_2(\tau_D + 2\tau_R) \cos 2\omega_2 t - (1 - 2\omega_2^2 \tau_D \tau_R) \sin 2\omega_2 t}{1 + 4\omega_2^2 \tau_R^2} \right] \right\}. \quad (7.9)
 \end{aligned}$$

W szczególnym przypadku, gdy częstość drgań silnego pola F_2 zmierza do zera ($\omega_2 = 0$) część urojona (7.9) znika natomiast rzeczywista (7.8) przyjmuje postać wzoru

$$\text{Re}(n^2 - n_1^2)_{\omega_2=0} = \frac{4\pi\rho}{45} \beta (a_{\parallel}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) (a_{\parallel}^0 - a_{\perp}^0 + \beta\mu^2) [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 F_2^2 \quad (7.10)$$

określającego wpływ statycznego silnego pola elektrycznego F_2 na współczynnik załamania światła. Oczywiście z równania (7.10) otrzymujemy bezpośrednio znany wzór Langevina-Borna na stałą Kerra, jeśli na pole F_1 przyjmujemy pole lokalne Lorentza

$$\mathbf{F}_1 = \frac{n_1^2 + 2}{3} \mathbf{E}_1. \quad (7.11)$$

Drugi krańcowy przypadek otrzymujemy, gdy oscylacje pola F_2 są nieskończenie wielkie ($\omega_2 \tau_D \rightarrow \infty$, $\omega_2 \tau_R \rightarrow \infty$), np. takie jak w fali świetlnej, wówczas równanie (7.8) redukuje się do postaci następującej:

$$n^2 - n_1^2 = \frac{2\pi\rho}{45} \beta (a_{\parallel}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) (a_{\parallel}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2}) [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 F_{02}^2. \quad (7.12)$$

Jeśli padająca fala świetlna rozchodzi się w kierunku osi Y układu laboratoryjnego, wówczas obliczając z równania (7.5) wartości współczynników załamania dla drgań wzdłuż osi Z i Y otrzymujemy wobec (7.11) wzór

$$\begin{aligned}
 n_z^2 - n_x^2 = & \frac{\pi\rho}{15} \beta \left(\frac{n_1^2 + 2}{3} \right)^2 (a_{\parallel}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) \left\{ a_{\parallel}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2} + \right. \\
 & \left. + \frac{\beta\mu^2}{1 \pm i\omega_2 \tau_D} \right\} \left\{ 1 + \frac{e^{\pm i2\omega_2 t}}{1 \pm i2\omega_2 \tau_R} \right\} (F_{02Z}^2 - F_{02X}^2) \quad (7.13)
 \end{aligned}$$

określający dwójtomność indukowaną w ośrodku działaniem silnego oscylującego pola elektrycznego.

W przypadku statycznym ($\omega_2 = 0$) otrzymujemy z (7.13) wzór Langevina-Borna [2,29], zaś w przypadku optycznym wzór opisujący efekt Buckinghamama [4]:

$$n_z^2 - n_x^2 = \frac{\pi\rho}{15kT} \left(\frac{n_1^2 + 2}{2} \right)^2 (a_{\parallel}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1}) (a_{\parallel}^{\omega_2} - a_{\perp}^{\omega_2}) (F_{02Z}^2 - F_{02X}^2). \quad (7.14)$$

Z powyższego widzimy, że ośrodek staje się optycznie dwójtomny dzięki statystycznemu procesowi reorientacji anizotropowych drobin w silnym oscylującym polu elek-

trycznym fali świetlnej. Widzimy również, że silne pole elektryczne wysokiej częstotliwości np. optycznej, nie wywołuje bezpośredniej orientacji trwałych dipoli drobinowych. Dwójłomność gazu wywołana jest w tym wypadku tylko orientacją elipsoidy polaryzowalności drobin.

b. DROBINY NIELINIOWO POLARYZOWALNE

Jeśli przyjmiemy dodatkowo, że drobin są nie tylko anizotropowe, ale również nieliniowo polaryzowalne, wtedy musimy podstawić do (7.2) pełne rozwinięcie (7.1) i otrzymamy:

$$n^2 - 1 = 4\pi\rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \langle (a_{\alpha\beta}^{\omega_1} + b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1, \omega_2} e_{2\gamma} F_2 + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} e_{2\gamma} e_{2\delta} F_2^2 + \dots) e_{1\alpha} e_{1\beta} \rangle_{E_2}. \quad (7.15)$$

Przyjmiemy dalej jak poprzednio, że drobin posiadają symetrię osiową, wówczas prócz (2.13) mamy dla tensora polaryzowalności drugiego rzędu (człon z tensorem polaryzowalności trzeciego rzędu na razie opuszczamy)

$$b_{\alpha\beta\gamma} = b\delta_{\alpha\beta} k_\gamma + (b_{||} - b_{\perp})(k_\alpha k_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) k_\gamma, \quad (7.16)$$

gdzie oznaczyliśmy

$$b = \frac{1}{3}(b_{||} + 2b_{\perp}), \quad b_{||} = b_{333}, \quad b_{\perp} = b_{113} = b_{223}$$

przy założeniu $b_{222} = 0$ i $b_{131} = 0$ (bez tego założenia mielibyśmy przypadek grupy punktowej C_{3v}).

Przy powyższych założeniach, otrzymujemy z (7.15)

$$n^2 - n_1^2 = \frac{4\pi}{3} \rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \int \{ (a_{||}^{\omega_1} - a_{\perp}^{\omega_1})(3 \cos^2 \vartheta_1 - 1) + [3b^{\omega_1, \omega_2} + (b_{||}^{\omega_1, \omega_2} - b_{\perp}^{\omega_1, \omega_2})(3 \cos^2 \vartheta_1 - 1)] F_2 \cos \vartheta_2 \} f(\Omega, \mathbf{F}_2) d\Omega, \quad (7.17)$$

skąd po podstawieniu tutaj funkcji (2.26) i uśrednieniu na wszystkie możliwe orientacje drobin, otrzymujemy dodatkowy przyczynek do zmiany współczynnika załamania pochodzący od nieliniowej polaryzacji drobin drugiego rzędu:

$$(n^2 - n_1^2)_b = \frac{4\pi\rho}{3} \beta \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \left\{ b^{\omega_1, \omega_2} + \frac{2}{45} [3(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] (b_{||}^{\omega_1, \omega_2} - b_{\perp}^{\omega_1, \omega_2}) \right\} \frac{\mu F_2^2}{1 + i\omega_2 \tau_D}. \quad (7.18)$$

Dodatkowa dwójłomność wynikająca z tego wzoru jest

$$(n_z^2 - n_x^2)_b = \frac{2\pi\rho}{15} \beta \left(\frac{n_1^2 + 2}{3} \right)^2 (b_{||}^{\omega_1, \omega_2} - b_{\perp}^{\omega_1, \omega_2}) \frac{\mu}{1 + i\omega_2 \tau_D} (F_{2z}^2 - F_{2x}^2) \quad (7.19)$$

i znika dla częstotliwości optycznych, to jest gdy $\omega_2 \tau_D \rightarrow \infty$.

Pozostaje jeszcze do obliczenia przyczynki pochodzący od tensora polaryzowalności trzeciego rzędu. Obliczymy go w szczególnym przypadku drobin izotropowo polaryzowalnych, dla których mamy:

$$a_{\alpha\beta} = a\delta_{\alpha\beta}, \quad \mu_\alpha = b_{\alpha\beta\gamma} = 0, \quad (7.20)$$

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta} = c_\perp \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2}(c_{||} - c_\perp)(\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}),$$

gdzie $c_{||} = c_{3333}$ oraz $c_\perp = c_{1133}$.

W tym przypadku otrzymujemy ze wzoru (7.15) na zmianę współczynnika załamania [10]

$$(n^2 - n_1^2)_c = 2\pi\rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \{c_\perp^{\omega_1, \omega_2} + (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 (c_{||}^{\omega_1, \omega_2} - c_\perp^{\omega_1, \omega_2})\} F_2^2, \quad (7.21)$$

a stąd na dwójłomność optyczną

$$(n_z^2 - n_x^2)_c = 6\pi\rho \left(\frac{n_1^2 + 2}{3} \right)^2 (c_{||}^{\omega_1, \omega_2} - c_\perp^{\omega_1, \omega_2}) (F_{2z}^2 - F_{2x}^2). \quad (7.22)$$

Z powyższego widzimy, że dwójłomność optyczna może powstać również w ośrodku zbudowanym z atomów lub drobin izotropowych dzięki indukowaniu w nich nieliniowej anizotropii kwadratem silnego pola elektrycznego. Ponadto widzimy, że efekt ten występuje zarówno w polu elektrycznym statycznym, jak i w polu szybko oscylującym. W przypadku statycznym ($\omega_2 = 0$) wzór (7.22) określa znany efekt Voigta [10], zaś w przypadku optycznym efekt rozważany przez Buckinghama [4].

8. DWÓJŁOMNOŚĆ GAZU W STAŁYM I OPTYCZNYM POLU ELEKTRYCZNYM

Przyjmijmy jak poprzednio, że gęstość $\rho = N/V$ gazu jest na tyle mała iż można pominąć ewentualne korelacje drobinowe. W normalnych warunkach gaz taki jest pod względem optycznym izotropowy, to znaczy współczynnik załamania mierzony słabym polem optycznym \mathbf{E}_1 posiada we wszystkich kierunkach taką samą wartość. Jeśli jednak gaz poddamy działaniu dodatkowego pola elektrycznego o bardzo dużym natężeniu \mathbf{E}_2 wówczas uzyska on anizotropowe własności. Inaczej mówiąc gaz staje się optycznie dwójłomny i jego dwójłomność możemy określić następująco

$$n_z^2 - n_x^2 = 4\pi\rho \int \frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial E_{1\beta}} (z_\alpha z_\beta - x_\alpha x_\beta) f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega, \quad (.1)$$

gdzie \mathbf{x} i \mathbf{z} są wektorami jednostkowymi wzdłuż osi X i Z układu laboratoryjnego zaś $f(\Omega, \mathbf{E}_2)$ jest funkcją rozkładu statystycznego drobin posiadających orientację względem kierunku pola \mathbf{E}_2 .

Moment dipolowy \mathbf{m}_1 indukowany w drobinie przez słabe pole \mathbf{E}_1 w obecności silnego pola \mathbf{E}_2 dany jest przez (7.1) wobec czego równanie (8.1) przyjmuje postać:

$$n_z^2 - n_x^2 = 4\pi\rho \int \{a_{\alpha\beta}^{\omega_1} + b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1, \omega_2} E_{2\gamma} + \frac{1}{2}c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} E_{2\gamma} E_{2\delta} + \dots\} (z_\alpha z_\beta - x_\alpha x_\beta) f(\Omega, \mathbf{E}_2) d\Omega. \quad (8.2)$$

a. DWÓJŁOMNOŚĆ W STAŁYM POLU ELEKTRYCZNYM

Aby wykonać dalsze obliczenia musimy znać wyraźną postać funkcji rozkładu statystycznego, którą w przypadku, gdy pole \mathbf{E}_2 jest statyczne znajdujemy łatwo na podstawie rozkładu Boltzmana; otrzymujemy mianowicie wobec (2.4) i (2.9) z dokładnością do kwadratu natężenia \mathbf{E}_2 dla drobin dipolowych o dowolnej symetrii:

$$f(\Omega, \mathbf{E}_2) = f_0 \left\{ 1 + \frac{\beta}{2} [2\mu_\alpha E_{2\alpha} + (\alpha_{\alpha\beta} - \alpha\delta_{\alpha\beta}) E_{2\alpha} E_{2\beta}] + \frac{\beta^2}{6} (3\mu_\alpha \mu_\beta - \mu^2 \delta_{\alpha\beta}) E_{2\alpha} E_{2\beta} + \dots \right\}. \quad (8.3)$$

Podstawiając (8.3) do (8.2) oraz biorąc pod uwagę następujący wzór

$$\int (z_\alpha z_\beta - x_\alpha x_\beta) e_{2\gamma} e_{2\delta} f_0 d\Omega = \frac{1}{30} [(\mathbf{z} \cdot \mathbf{e}_2)^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}_2)^2] (3\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + 3\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - 2\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) \quad (8.4)$$

wynikający z uśrednienia wektorów jednostkowych pola elektrycznego na wszystkie możliwe orientacje drobin względem osi układu laboratoryjnego, otrzymujemy na dwójłomność wywołaną w gazie stałym polem elektrycznym

$$n_z^2 - n_x^2 = 3K(E_{2z}^2 - E_{2x}^2), \quad (8.5)$$

gdzie stała Kerra określona jest w ogólności następująco [10, 33, 34]

$$K = \frac{2\pi\rho}{45} \left\{ 3c_{\alpha\beta\alpha\beta} - c_{\alpha\alpha\beta\beta} + \frac{1}{kT} (3a_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha} \alpha_{\beta\beta}) + \frac{2}{kT} (3b_{\alpha\beta\alpha} \mu_\beta - b_{\alpha\alpha\beta} \mu_\beta) + \frac{1}{k^2 T^2} (3a_{\alpha\beta} \mu_\alpha \mu_\beta - a_{\alpha\alpha} \mu_\beta \mu_\beta) \right\}. \quad (8.6)$$

W wyrażeniu tym pierwszy człon niezależny bezpośrednio od temperatury określa efekt nieliniowej deformacji elektrycznej rozważany pierwotnie przez Voigta dla drobin kulistych [10, 29]. Drugi człon zależny bezpośrednio od temperatury określa efekt elektrycznej orientacji molekularnej Langevina [2]. Oba te efekty występują bez względu na to czy drobinę posiadają środek inwersji, czy też nie. Pozostałe dwa człony zależne od temperatury istnieją tylko w przypadku drobin dipolowych i były rozważane przez Borna [29] oraz innych [10, 24, 33, 34].

b. DWÓJŁOMNOŚĆ W OSCYLUJĄCYM POLU ELEKTRYCZNYM

Znalezienie funkcji rozkładu statystycznego w przypadku, gdy silne pole \mathbf{E}_2 jest zmienne w czasie i drga z częstością ω_2 nie jest już takie proste, jak w przypadku statycznym, kiedy możemy stosować statystykę dla stanów równowagi termodynamicznej. W przypadku pola przemiennego posłużyć się możemy znaną teorią relaksacyjną Debye'a [20] rozwiniętą na przypadek silnego pola przez Peterlina i Stuarta [22], która prowadzi zgodnie z (2.26) do wyniku w przypadku drobin osiowosymetrycznych:

$$f(\Omega, \mathbf{E}_2) = f(\Omega, 0) \left\{ 1 + \frac{\beta\mu k_\alpha E_{02\alpha} e^{i\omega_2 t}}{1 + i\omega_2 \tau_D} + \frac{\beta}{12} \left(3a k_\alpha + \frac{\beta\mu^2}{1 + i\omega_2 \tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega_2 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_R} \right) (3k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta}) E_{02\alpha} E_{02\beta} \right\}. \quad (8.7)$$

Jeśli drobiny są liniowo polaryzowalne, ale posiadają trwały moment dipolowy, wtedy, w przypadku symetrii osiowej otrzymujemy następujący rezultat [35]

$$n_z^2 - n_x^2 = 6\pi\rho \frac{a\kappa_a}{5kT} \left(a\kappa_a + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega_2 \tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i2\omega_2 t}}{1 + i2\omega_2 \tau_R} \right) (E_{02z}^2 - E_{02x}^2), \quad (8.8)$$

który wynika ze wzoru (8.2) przy zastosowaniu funkcji rozkładu w postaci (8.7).

Dla $\omega_2 = 0$ wzór (8.8) daje rezultat Langevina-Borna, zaś dla częstości bardzo wysokich otrzymujemy znowu wynik Buckinghama określony wyrażeniami (1.5) i (1.6).

Oczywiście tak jak należało oczekiwać, w polu elektrycznym fali świetlnej trwałe dipole elektryczne nie orientują się i dwójłomność gazu wywołana jest tylko orientacją elipsoidy polaryzowalności drobin.

c. DWÓJŁOMNOŚĆ W SILNYM POLU OPTYCZNYM

Po tych prostych rozważaniach możemy przystąpić do obliczenia dwójłomności optycznej dla drobin o dowolnej symetrii. Przyjmijmy jednak, że częstości drgań ω_1 i ω_2 obu pól leżą daleko od obszarów absorpcji elektronowej danej substancji, przy czym częstość ω_2 jest na tyle duża, że efekt wywołany polem E_2 możemy uśrednić w czasie, ale na tyle mała aby elipsoidy polaryzowalności drobin nadażały za polem. W tym przypadku na funkcję rozkładu statystycznego otrzymujemy według (2.32)

$$f(\Omega, E_2) = f(\Omega, 0) \left\{ 1 + \frac{1}{4kT} (a_{\alpha\beta}^{\omega_2} - a^{\omega_2} \delta_{\alpha\beta}) E_{02\alpha} E_{02\beta} \right\} \quad (8.9)$$

i równanie (8.2) uśrednione w czasie daje

$$n_z^2 - n_x^2 = 3B_1(I_{2z} - I_{2x}), \quad (8.10)$$

gdzie stała dwójłomności optycznej B_1 składa się teraz z dwóch części

$$B_1 = B_1^{\text{def}} + B_1^{\text{or}}; \quad (8.11)$$

części opisującej efekt nieliniowej deformacji optycznej

$$B_1^{\text{def}} = \frac{2\pi\rho}{45} (3c_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} - c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_1, \omega_2}), \quad (8.12)$$

oraz części opisującej efekt optycznej orientacji molekularnej:

$$B_1^{\text{or}} = \frac{2\pi\rho}{45kT} (3a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\alpha\beta}^{\omega_2} - a_{\alpha\alpha}^{\omega_1} a_{\beta\beta}^{\omega_2}). \quad (8.13)$$

Wyrażenia (8.12) i (8.13) słuszne są dla drobin o dowolnej symetrii i mogą być stosowane do rozmaitych przypadków szczególnych. I tak jeśli drobiny posiadają wysoką symetrię grup punktowych T_h i O_h (np. SF_6) wówczas składowe tensorów $a_{\alpha\beta}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ możemy przedstawić

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta} &= a \delta_{\alpha\beta}, \\ c_{\alpha\beta\gamma\delta} &= c_{1122} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + c_{1313} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + \\ &+ (c_{1111} - c_{1122} - 2c_{1313}) (i_\alpha i_\beta i_\gamma i_\delta + j_\alpha j_\beta j_\gamma j_\delta + k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta), \end{aligned} \quad (8.14)$$

gdzie \mathbf{i} , \mathbf{j} oraz \mathbf{k} są wektorami jednostkowymi wzdłuż osi głównych 1, 2 i 3 drobin. Wobec (8.14) otrzymujemy z (8.12) i (8.13):

$$B_1^{\text{def}} = \frac{4\pi\rho}{15} (3c_{1313} + c_{1111} - c_{1122}), \quad (8.15)$$

$$B_1^{\text{or}} = 0. \quad (8.16)$$

A więc w gazie złożonym z drobin o wysokiej symetrii nie występuje efekt optycznej orientacji i mamy do czynienia tylko z efektem nieliniowej deformacji wywołanej silnym polem optycznym. W przypadku symetrii kulistej mamy

$$2c_{1313} = c_{1111} - c_{1122} = c_{||} - c_{\perp}, \quad (8.17)$$

wobec czego (8.15) redukuje się bezpośrednio do B_1 określonego przez (1.10a). Wyrażenia (8.12) i (8.13) możemy w podobny sposób zastosować do drobin o niższej symetrii, np. grup punktowych C_{6h} , D_{6h} (lub $D_{\infty h}$), dla których otrzymujemy [28]

$$B_1^{\text{def}} = \frac{2\pi\rho}{45} (7c_{1111} - 5c_{1122} - 2c_{1133} - 2c_{3311} + 12c_{1313} + 2c_{3333})^{\omega_1, \omega_2}, \quad (8.18)$$

$$B_1^{\text{or}} = \frac{4\pi\rho}{45kT} (a_{33}^{\omega_1} - a_{11}^{\omega_1})(a_{33}^{\omega_2} - a_{11}^{\omega_2}). \quad (8.19)$$

W przypadku drobin optycznie nieaktywnych wygodnie jest odnieść tensory polaryzowalności $a_{\alpha\beta}^{\omega_1}$ i $a_{\alpha\beta}^{\omega_2}$ do osi głównych drobin i wtedy stała (8.13) może być przedstawiona w postaci

$$B_2 = \frac{2\pi\rho}{45kT} \{ (a_1^{\omega_1} - a_2^{\omega_1})(a_1^{\omega_2} - a_2^{\omega_2}) + (a_2^{\omega_1} - a_3^{\omega_1})(a_2^{\omega_2} - a_3^{\omega_2}) + (a_3^{\omega_1} - a_1^{\omega_1})(a_3^{\omega_2} - a_1^{\omega_2}) \} \quad (8.20)$$

która w przypadku drobin osiowo symetrycznych ($a_1 = a_2 \neq a_3$) redukuje się zaraz do postaci (8.19).

9. NIELINIOWE ZMIANY WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA GAZU WYWOŁANE BARDZO SILNYM POLEM OPTYCZNYM

Rozszerzymy obecnie poprzednią teorię na przypadek gazu złożonego z drobin o dowolnej symetrii poddanego działaniu bardzo silnego światła. Rozwinięcie energii $u(\Omega, E_2)$ rozciągniemy teraz do członu proporcjonalnego do czwartej potęgi F_2 , a mianowicie zamiast (2.7) piszemy teraz [33]

$$u(\Omega, F_2) = -\mu_\alpha F_{2\alpha} - \frac{1}{2} a_{\alpha\beta}^{\omega_2} F_{2\alpha} F_{2\beta} - \frac{1}{6} b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_2} F_{2\alpha} F_{2\beta} F_{2\gamma} - \frac{1}{24} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_2} F_{2\alpha} F_{2\beta} F_{2\gamma} F_{2\delta} + \dots, \quad (9.1)$$

skąd po uśrednieniu w czasie otrzymujemy [4]

$$\langle u(\Omega, F_2) \rangle_t = -\frac{1}{4} a_{\alpha\beta}^{\omega_2} e_{2\alpha} e_{2\beta} F_{02}^2 - \frac{1}{64} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_2} e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} F_{02}^4 + \dots \quad (9.2)$$

Podstawiając to rozwinięcie do (2.5) otrzymujemy funkcję rozkładu pierwszego i drugiego przybliżenia (zatrzymujemy tylko wyrazy proporcjonalne do F_2^4)

$$f_1(\Omega, F_2) = \frac{1}{4}\beta f_0 \{ a_{\alpha\beta}^{\omega_2} (e_{2\alpha} e_{2\beta} - \overline{e_{2\alpha} e_{2\beta}}) F_{02}^2 + \frac{1}{16} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_2} (e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} - \overline{e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta}}) F_{02}^4 + \dots \}, \quad (9.3)$$

$$f_2(\Omega, F_2) = \frac{1}{32}\beta^2 f_0 \{ a_{\alpha\beta}^{\omega_2} a_{\gamma\delta}^{\omega_2} (e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} - \overline{e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta}} - \overline{e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta}} - \overline{e_{2\alpha} e_{2\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta}}) F_{02}^4 + \dots \}, \quad (9.4)$$

W rozważanym teraz przypadku musimy również indukowany w drobinie moment dipolowy (7.1) rozwinąć z dokładnością do F_2^4 i otrzymamy na tensor różniczkowej polaryzowalności drobin w obecności silnego pola optycznego [9]

$$\frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial E_{1\beta}} = \{ a_{\alpha\beta}^{\omega_1} + b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_1, \omega_2} F_{2\gamma} + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} F_{2\gamma} F_{2\delta} + \frac{1}{6} d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{\omega_1, \omega_2} F_{2\gamma} F_{2\delta} F_{2\epsilon} + \frac{1}{24} e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{\omega_1, \omega_2} F_{2\gamma} F_{2\delta} F_{2\epsilon} F_{2\eta} + \dots \} \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right). \quad (9.5)$$

W rozwinięciu tym pojawiły się dwa dodatkowe tensory $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ i $e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}$, które określają nieliniową polaryzowalność czwartego i piątego rzędu.

Jeśli uśrednimy rozwinięcie (9.5) w czasie i podstawimy je następnie do równania (7.2) otrzymamy:

$$n^2 - 1 = 4\pi\rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \int \{ a_{\alpha\beta}^{\omega_1} + \frac{1}{4} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} e_{2\gamma} e_{2\delta} F_{02}^2 + \frac{1}{64} e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{\omega_1, \omega_2} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} F_{02}^4 + \dots \} \times e_{1\alpha} e_{1\beta} f(\Omega, \mathbf{F}_2) d\Omega. \quad (9.6)$$

Podstawiając tutaj funkcje rozkładu (9.3) i (9.4) możemy napisać następujące rozwinięcie współczynnika załamania według potęg natężenia I_2 silnego światła:

$$n^2 - n_1^2 = Q_1 I_2 + Q_2 I_2^2 + \dots, \quad (9.7)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia Q_1 i Q_2 mają postać:

$$Q_1 = 2\pi\rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \left(\frac{F_2}{E_2} \right)^2 \{ c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} + \beta a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\gamma\delta}^{\omega_2} (e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta}}) \}, \quad (9.8)$$

$$Q_2 = \frac{\pi}{4} \rho \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \left(\frac{F_2}{E_2} \right)^4 \{ e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{\omega_1, \omega_2} e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} + 4\beta [a_{\alpha\beta}^{\omega_1} c_{\gamma\delta\epsilon\eta}^{\omega_2} (e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}}) - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}} + c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} a_{\epsilon\eta}^{\omega_2} (e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}})] + 2\beta^2 a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\gamma\delta}^{\omega_2} a_{\epsilon\eta}^{\omega_2} (e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta} - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}} - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}} - \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}}) \}. \quad (9.9)$$

Ponieważ w nieobecności zewnętrznych pól wszystkie kierunki wektorów jednostkowych \mathbf{e}_1 i \mathbf{e}_2 są jednakowo prawdopodobne względem osi współrzędnych układu laboratoryjnego,

przeto otrzymujemy w wyniku izotropowego uśrednienia [58]:

$$\begin{aligned} \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta}} &= \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}, & \overline{e_{2\gamma} e_{2\delta}} &= \frac{1}{3} \delta_{\gamma\delta}, & \overline{e_{1\alpha} e_{2\gamma}} &= \frac{1}{3} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \delta_{\alpha\gamma}, \\ \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta}} &= \frac{1}{90} \{ 10 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + [3 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \}, \\ \overline{e_{1\alpha} e_{1\beta} e_{2\gamma} e_{2\delta} e_{2\epsilon} e_{2\eta}} &= \frac{1}{630} \{ 14 \delta_{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\delta\epsilon\eta} + [3 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] \chi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} \}, \end{aligned} \quad (9.10)$$

gdzie oznaczyliśmy

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}, \\ \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} &= 3 \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + 3 \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - 2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}, \\ \chi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} &= 3 \delta_{\alpha\gamma} \sigma_{\delta\epsilon\eta\beta} + 3 \delta_{\alpha\delta} \sigma_{\epsilon\eta\beta\gamma} + 3 \delta_{\alpha\epsilon} \sigma_{\eta\beta\gamma\delta} + 3 \delta_{\alpha\eta} \sigma_{\beta\gamma\delta\epsilon} - 4 \delta_{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\delta\epsilon\eta}. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Wobec (9.10) możemy współczynniki (9.8) i (9.9) przekształcić następująco:

$$Q_1 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \left(\frac{F_2}{E_2} \right)^2 \{ A_1 + [3 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] B_1 \}, \quad (9.12)$$

$$Q_2 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial E_1} \right)_0 \left(\frac{F_2}{E_2} \right)^4 \{ A_2 + [3 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 - 1] B_2 \}, \quad (9.13)$$

gdzie wprowadziliśmy następujące stałe:

$$A_1 = \frac{2\pi\rho}{9} c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_1, \omega_2}, \quad (9.14)$$

$$B_1 = \frac{\pi\rho}{45} (c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} + \beta a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\gamma\delta}^{\omega_2}) \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (9.15)$$

$$A_2 = \frac{\pi\rho}{540} (3c_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{\omega_1, \omega_2} \sigma_{\beta\gamma\delta\epsilon} + 4\beta c_{\alpha\alpha\beta\gamma}^{\omega_1, \omega_2} a_{\delta\epsilon}^{\omega_2} \chi_{\beta\gamma\delta\epsilon}), \quad (9.16)$$

$$\begin{aligned} B_2 = \frac{\pi\rho}{7560} \{ & 3c_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{\omega_1, \omega_2} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} + 4\beta c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_1, \omega_2} a_{\epsilon\eta}^{\omega_2} (3\chi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} - 7\chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta}) + 12\beta a_{\alpha\beta}^{\omega_1} c_{\gamma\delta\epsilon\eta}^{\omega_2} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} + \\ & + 2\beta^2 a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\gamma\delta}^{\omega_2} a_{\epsilon\eta}^{\omega_2} (3\chi_{\alpha\beta\delta\gamma\epsilon\eta} - 7\chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} - 7\chi_{\alpha\beta\epsilon\eta} \delta_{\gamma\delta}) \}. \end{aligned} \quad (9.17)$$

Stałe A_1 i A_2 określają nieliniowe zmiany współczynnika załamania o charakterze izotropowym, zaś stałe B_1 i B_2 określają anizotropię indukowaną w ośrodku przez silne światło. Wyrażenia (9.14)–(9.17) są słuszne dla ośrodka rozrzedzonego złożonego z drobin o dowolnej symetrii, w tym również drobin optycznie czynnych.

Na podstawie (9.7), (9.12) i (9.13) otrzymujemy na dwojłomność optyczną indukowaną w ośrodku:

$$n_z^2 - n_x^2 = 3 \left(\frac{n_1^2 + 2}{3} \right)^2 (B_1 + B_2 I_2) (I_{2z} - I_{2x}). \quad (9.18)$$

Zastosujemy teraz stałe (9.14) i (9.15) do określonych symetrii drobinowych; przy czym dla dalszej wygody rozdzielimy stałą B_1 na część określającą efekt nieliniowej de-

formacji optycznej

$$B_1^{\text{def}} = \frac{\pi\rho}{45} (3c_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\omega_1, \omega_2} + 3c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\omega_1, \omega_2} - 2c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_1, \omega_2}),$$

i część określającą efekt optycznej orientacji molekularnej

$$B_1^{\text{or}} = \frac{\pi\rho}{45kT} (3a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\alpha\beta}^{\omega_2} + 3a_{\alpha\beta}^{\omega_1} a_{\beta\alpha}^{\omega_2} - 2a_{\alpha\alpha}^{\omega_1} a_{\beta\beta}^{\omega_2}). \quad (9.20)$$

Dla drobin posiadających symetrię grup punktowych C_{6h} (np. C_6Cl_6) i D_{6h} (np. C_6H_6) mamy [28, 35]:

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta} &= a_{11} \delta_{\alpha\beta} + (a_{33} - a_{11}) k_\alpha k_\beta, \\ c_{\alpha\beta\gamma\delta} &= (c_{1111} - c_{1133} - c_{3311} - 4c_{1313} + c_{3333}) k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta + c_{1122} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\beta} k_\gamma k_\delta - \\ &\quad - k_\alpha k_\beta \delta_{\gamma\delta}) + c_{1133} \delta_{\alpha\beta} k_\gamma k_\delta + c_{3311} k_\alpha k_\beta \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2} (c_{1111} - c_{1122}) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + \\ &\quad + \frac{1}{2} (2c_{1313} - c_{1111} + c_{1122}) (\delta_{\alpha\gamma} k_\beta k_\delta + \delta_{\alpha\delta} k_\beta k_\gamma + k_\alpha k_\gamma \delta_{\beta\delta} + k_\alpha k_\delta \delta_{\beta\gamma}), \end{aligned} \quad (9.21)$$

wobec czego wyrażenia (9.14), (9.19) i (9.20) przyjmują postać następującą:

$$A_1 = \frac{2\pi\rho}{9} (2c_{1111} + 2c_{1122} + 2c_{1133} + 2c_{3311} + c_{3333})^{\omega_1, \omega_2}, \quad (9.22)$$

$$B_1^{\text{def}} = \frac{2\pi\rho}{45} (7c_{1111} - 5c_{1122} - 2c_{1133} - 2c_{3311} + 12c_{1313} + 2c_{3333})^{\omega_1, \omega_2}, \quad (9.23)$$

$$B_1^{\text{or}} = \frac{4\pi\rho}{45kT} (a_{33}^{\omega_1} - a_{11}^{\omega_1}) (a_{33}^{\omega_2} - a_{11}^{\omega_2}). \quad (9.24)$$

Wyrażenia te stosuje się również do licznej klasy rozmaitych drobin liniowych (np. H_2 , CO_2 , C_2H_4 itp.) należących do grupy punktowej $D_{\infty h}$.

W szczególności dla symetrii sferycznej mamy dodatkowe zależności $a_{11} = a_{33}$, $c_{3333} = c_{1111}$, $2c_{1313} = c_{3333} - c_{1133}$, $c_{1122} = c_{1133} = c_{3311}$, wobec czego wyrażenia (9.22) – (9.24) redukują się do postaci prostej

$$A_1 = \frac{2\pi}{3} \rho (c_{3333} + 2c_{1133})^{\omega_1, \omega_2}, \quad (9.25)$$

$$B_1^{\text{def}} = \frac{2\pi}{3} \rho (c_{3333} - c_{1133})^{\omega_1, \omega_2}, \quad B_1^{\text{or}} = 0. \quad (9.26)$$

A więc jak należało oczekiwać w gazie złożonym z drobin izotropowo polaryzowanych efekt optycznej orientacji molekularnej nie występuje i mamy do czynienia jedynie z efektem nieliniowej deformacji optycznej izotropowej (9.25) i anizotropowej (9.26).

Stałe (9.16) i (9.17) zastosujemy najpierw do układów o symetrii sferycznej, dla których oprócz (7.20) mamy dodatkowo [9]

$$e_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} = \frac{1}{3} e_{113333} \delta_{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\delta\epsilon\eta} + \frac{1}{36} (e_{333333} - e_{113333}) (\chi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} + 4\delta_{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\delta\epsilon\eta}) \quad (9.27)$$

i otrzymujemy

$$A_2^{\text{def}} = \frac{\pi\rho}{12} (e_{333333} + 2e_{113333})^{\omega_1, \omega_2}, \quad (9.28)$$

$$B_2^{\text{def}} = \frac{\pi\rho}{12} (e_{333333} - e_{113333})^{\omega_1, \omega_2}. \quad (9.29)$$

A więc w tym przypadku mamy do czynienia tylko z efektem nieliniowej deformacji optycznej.

Jeśli przyjmiemy dla prostoty, że drobiny są liniowo polaryzowalne i posiadają symetrię osiową, wtedy stała (9.17) sprowadzi się do postaci:

$$B_2^{\text{or}} = \frac{4\pi\rho}{945k^2T^2} (a_{33}^{\omega_1} - a_{11}^{\omega_1})(a_{33}^{\omega_2} - a_{11}^{\omega_2})^2 = \frac{a_{33}^{\omega_2} - a_{11}^{\omega_2}}{21kT} B_1^{\text{or}}. \quad (9.30)$$

Wprowadzając całkowitą stałą dwójłomności optycznej

$$B = B_1 + B_2 I_2, \quad (9.31)$$

możemy na podstawie (9.30) napisać wyrażenie

$$\frac{B - B_1^{\text{or}}}{B_1^{\text{or}}} = \frac{a_{33}^{\omega_2} - a_{11}^{\omega_2}}{21kT} I_2 \quad (9.32)$$

określające względną zmianę stałej dwójłomności optycznej wywołaną silnym światłem o natężeniu I_2 . Widzimy, że wzór (9.32) daje również możliwość bezpośredniego określenia znaku i wartości anizotropii optycznej drobiny osiowo symetrycznej przy ω_2 .

10. PODSUMOWANIE

Przedyskutowaliśmy kilka nieliniowych eksperymentów, których badania dają możliwości określenia liniowych i nieliniowych własności optycznych drobin. I tak badania dwójłomności optycznej indukowanej w gazie silną wiązką laserową dostarczają danych o anizotropii liniowej polaryzowalności optycznej drobin, jak również o polaryzowalności trzeciego rzędu. Pokazano, że o wiele pełniejsze dane o własnościach optycznych drobin można otrzymać z badań nieliniowego rozpraszania światła wywołanego w gazie silnym polem optycznym. Mianowicie przy odpowiednio dobranych warunkach obserwacji nieliniowych zmian współczynnika Rayleigha R lub stopnia depolaryzacji D możemy wyznaczyć bezpośrednio nie tylko wartość anizotropii optycznej drobiny, ale również określić jej znak. Ponadto badania zmian R i D lub innych wielkości mierzalnych mogą dostarczyć danych o nieliniowych polaryzowalnościach drugiego i trzeciego rzędu. Nieliniowe rozpraszanie światła jest bardzo czułe na rodzaj symetrii drobinowej, a szczególnie na istnienie środka symetrii. Rozważania teoretyczne ograniczyliśmy do ośrodków gazowych, dla których można było wykonać oszacowania liczbowe rzędu wielkości spodziewanych w eksperymencie efektów.

W gazach atomowych lub gazach złożonych z drobin izotropowo polaryzowalnych dwójłomność optyczna wywołana jest jedynie nieliniową polaryzacją trzeciego rzędu. Jest to efekt Buckingham-Voigta niezależny bezpośrednio od temperatury. W gazach złożonych z drobin optycznie anizotropowych dwójłomność optyczna wywołana jest równocześnie efektem nieliniowej deformacji optycznej i efektem optycznej orientacji molekularnej [2]. Fakt, czy te oba efekty są równorzędne co do ich wartości liczbowej lub, który z tych efektów ma przeważające znaczenie, uwarunkowany będzie w każdym konkretnym przypadku budową wewnętrzną drobin. A więc zależec to będzie od tego, czy dana drobina podatna jest bardziej na nieliniową deformację w silnym polu optycznym, czy też łatwiej orientuje się w tym polu. Zagadnienie to można łatwo rozstrzygnąć pomiarami dwójłomności optycznej w zależności od temperatury. Badania takie dostarczą nam cennych informacji o anizotropii zarówno liniowej polaryzowalności optycznej, jak i nieliniowej polaryzowalności optycznej drobin izolowanych.

Przedstawiona w ujęciu elementarnym relaksacyjna teoria orientacji drobin anizotropowych lub dipolowych w oscylującym polu elektrycznym wymaga uwzględnienia statystycznych korelacji drobinowych jakie mają miejsce w cieczach. Badania dyspersji dielektrycznej zarówno liniowej [59, 60], jak i nieliniowej stanowią źródło cennych informacji o strukturze płynów i siłach międzdrobinowych. Teoria wymaga również rozszerzenia na cały zakres częstości włączając dyspersję elektronową, tak abyśmy mogli badać między innymi nieliniowe efekty w odpowiednich pasmach rezonansowych [61 - 63].

Instytut Fizyki
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

LITERATURA

1. Cabannes J., *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris 1929, Presses Universitaires de France.
2. Langevin P., *Le Radium*, **7**, 249 (1910).
3. Le Fevre C. G., Le Fevre R. J. W., *Rev. pure appl. chem.* 1955, **5**, 261 (1955).
4. Buckingham A. D., *Proc. Phys. Soc.*, **B 69**, 344 (1956).
5. Franken A. P., Ward J. F., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 23 (1963), Canit J. C., *J. Phys.*, 1965, **26**, 433 (1965); Gardner J. W., *Nuclear Energy*, **5**, 241, 254 (1965) (ukazało się w druku tłumaczenie polskie tych prac wydane przez Postępy Techniki Jądrowej, Seria: Fizyka Jądrowa Nr 35, 1967).
6. Bloembergen N., *Nonlinear Optics*, (Benjamin, New York 1965).
Butcher P. N., *Nonlinear Optical Phenomena*, (Ohio State University 1965).
7. Mayer G., Gires F., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 2039 (1964).
8. Paillette M., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 264 (1966).
9. Kielich S., *Bull. Soc. Amis Sci., Poznań, Série B*, **16**, 69 (1960/61).
10. Kielich S., Piekara A., *Acta Phys. Polonica*, **18**, 439 (1959).
11. Kielich S., *Acta Phys. Polon.*, **23**, 321 (1963).
12. Kielich S., *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astr. Phys.*, **11**, 201 (1963).
13. Rocard Y., *Ann. Physique*, **10**, 472 (1928).
14. Kielich S., *Acta Phys. Polon.*, **23**, 819 (1963).
15. Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M., *Phys. Rev. Letters*, **14**, 533 (1965).

16. Kielich S., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astr. et Phys. **12**, 53 (1964).
17. Li Yin-Yuan, Acta Phys. Sinica, **20**, 164 (1964).
18. Kielich S., Physica, **30**, 1717 (1964).
19. Kielich S., Acta Phys. Polon. **26**, 135 (1964).
20. Debye P., *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.
21. Perrin F., J. de Phys. **5**, 497 (1934); **7**, 1 (1936).
22. Peterlin A., Stuart H., *Doppelbrechung; Insbesondere Künstliche Doppelbrechung* (Leipzig 1943).
23. Frenkel J., *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford 1946.
24. Volkenshteyn M., *Molekularnaya Optika*, Moskva 1951.
25. Benoit H., Ann. Phys. **6**, 561 (1951); Allais M. L., J. Chim. Phys. **59**, 873 (1962).
26. Fabielinskiy I. L., *Molekularnoye Rassieyaniye Svyeta*, Moskva 1965.
27. Bloembergen N., Lallemand P., Phys. Rev. Letters, **16**, 81 (1966).
28. Kielich S., Acta Phys. Polon. **30**, 683 (1966).
29. Born M., *Optik*, Berlin, J. Springer, 1933.
30. Lorentz H. A., *The Theory of Electrons*, Leipzig 1909.
31. Cyvin S. J., Rauch J. E., Decius J. C., J. Chem. Phys. **43**, 4083 1965.
32. Kielich S., Proc. Phys. Soc., **86**, 709 1965.
33. Buckingham A. D., Pople J. A., Proc. Phys. Soc. Lond., A, **68**, 905 (1955).
34. Kielich S., Molecular Physics, **6**, 49 (1963); Prace Kom. Mat. Przyr., Pozn. TPN, **11**, 289 (1964).
35. Kielich S., Acta Phys. Polon., **31**, 689 (1967).
36. Andrews A. L., Buckingham A. D., Molecular Physics, **3**, 183 (1960).
37. Kielich S., Acta Phys. Polon., **22**, 299 (1962).
38. Whippler C., Benoit H., Macromol. Chem. **13**, 7 (1954); Whippler C., J. Chim. Phys. **53**, 316 (1956).
39. Jennings B. R., Jerrard H. G., J. Chem. Phys. 1965, **42**, 511 (1965); **44** 1291 (1966).
40. Stoylov S. P., Collection Czech. Chem. Comm. **31**, 2866, 3052 (1966).
41. Buckingham A. D., Raab R. E., J. Chem. Soc., **449** (1957).
42. Kielich S., Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Série B, **17**, 43 (1962/63).
43. George T. V., Goldstein L., Phys. Rev. Letters, **11**, 403 (1963); Slama L., Yokoyama M., Phys. Rev. **137**, 369 (1965); Watson R. D., Clark M. K., Phys. Rev. Letters, **14**, 1057 (1965).
44. Theimer O., Phys. Rev. Letters, **13**, 622 (1964).
45. Penney C. M., Phys. Rev. Letters, **14**, 423 (1965).
46. Bridge N. J., Buckingham A. D., J. Chem. Phys. **40**, 2733 (1964); Proc. Roy. Soc., A **295**, 334 (1966); Lalanne J. R., Bothorel P., C. R. Acad. Sci. Paris, **263**, 693 (1966); J. Chim. Physique, **1538** (1966).
47. Leite R. C. C., Moore R. S., Porto S. P. S., J. Chem. Phys., **40**, 3741 (1964); Leite R. C. C., Moore R. S., Porto S. P. S., Ripper J., Phys. Rev. Letters **14**, 7 (1965).
48. Kielich S., Acta Phys. Polon. 1964, **25**, 85 (1964).
49. Blaton J., Z. Phys. **69**, 835 (1931).
50. Güttinger P., Helv. Phys. Acta, **5**, 237 (1932).
51. Neugebauer T., Acta Phys. Hung., **16**, 217, 227 (1963).
52. Maker P. D., Terhune R. W., Savage C. M., Phys. Rev. Letters, **12**, 507 (1964).
53. Maker P. D., Terhune R. W., Phys. Rev., **137**, A 80 (1965).
54. Lebowitz J. L., Résibois P., Phys. Rev., **139**, A 1101 (1965).
55. Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., Phys. Rev., **127**, 1918 (1962).
56. Adler E., Phys. Rev., **134**, A 728 (1964).
57. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **27**, 913 (1965); **29**, 875 (1966).
58. Kielich S., Physica, **29**, 938 (1963).
59. Kauzman W., Revs. Modern Phys., **14**, 12 (1942).
60. Smyth C. P., Ann. Rev. Phys. Chem. **17**, 433 (1966).
61. Peticolas W. L., Ann. Rev. Phys. Chem. **18**, 233 (1967).
62. Buckingham A. D. and Orr B. J., Quarterly Review, **21**, 195 (1967).
63. Bloembergen N., Amer. J. Phys. **35**, 989 (1967).

S. KIELICH

OPTICALLY INDUCED BIREFRINGENCE AND NONLINEAR LIGHT
SCATTERING IN GASES

Summary

Some optical non-linear experiments are discussed permitting to determine optical linear and non-linear properties of molecules. Thus, investigation of the optical birefringence induced in a gas by a strong laser beam provides data on the anisotropy of linear optical polarisability of molecules as well as on third order polarisability. It is shown that much fuller data on the optical properties of molecules can be gained from investigations of non-linear light scattering induced in a gas by a strong optical field. In particular, at properly chosen conditions of observation of non-linear variations in the Rayleigh factor R or depolarisation ratio D , one can determine directly not only the value but also the sign of the molecule's optical anisotropy. Moreover, investigation of variations of R and D or other measurable quantities can provide data on the non-linear polarisabilities of the second and third order. Non-linear light scattering is very sensitive with regard to the type of molecular symmetry, and in particular with regard to the presence of a centre of symmetry; it is discussed for various molecules with a centre of inversion belonging to point groups D_{4h} , C_{6h} , D_{6h} , $D_{\infty h}$, T_h and O_h as well as for ones without a centre of inversion, having the symmetry of groups C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , $C_{\infty v}$ and T_d . Theoretical considerations are restricted to gaseous media where it was possible to carry out numerical evaluations of the order of magnitude of the effects to be expected experimentally.

Institute of Physics
A. Mickiewicz University
Poznań